

**Synthese, Stereochemie und Katalysatoreigenschaften
von Mono (η^5 -cyclopentadienyl) Zirconium-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS D. BERG

aus Geseke/Westfalen

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546428_0013

**Synthese, Stereochemie und Katalysatoreigenschaften
von Mono (η^5 -cyclopentadienyl) Zirconium-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS D. BERG

aus Geseke/Westfalen

1984

Referent:

Priv.-Doz. Dr. G. Erker

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung:

15. November 1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1981 bis April 1984 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. G.ERKER danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit, die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung sowie die zahlreichen, anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W.R.ROTH sei für die großzügige Förderung mit Institutsmitteln gedankt.

Herrn Prof. Dr. G.WILKE (MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) bin ich für die großzügige finanzielle Unterstützung mit Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Darstellung und Charakterisierung von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)thioamidatozirconium-Komplexen	7
2.1 Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid und Mono(η^5 -cyclopentadienyl)tris(p-tolyl)-zirconium	10
2.2 Nucleophile Addition von Isothiocyanaten an CpZr(p-tolyl)_3	15
2.3 Diskussion der Struktureigenschaften der CpZr(thioamidato) -Komplexe und Schlußfolgerungen	20
3. Aufbau eines Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexsystems vom quadratisch-pyramidalen Strukturtyp	23
3.1 Selektive Allylierung von CpZrCl_3 ; Synthese der Schlüsselsubstanzen CpZr(allyl)_3 , $(\text{CpZr(allyl)}_2\text{Cl})$, CpZr(allyl)Cl_2	24
3.2 Struktur und spektroskopische Eigenschaften von CpZr(allyl)_3 und $\text{CpZr(allyl)}_2\text{Cl}$	29
3.3 Alkylierung bzw. Arylierung von CpZr(allyl)Cl_2 sowie dessen Reaktion mit Magnesium-Dien-Verbindungen	32
3.4 Struktur und spektroskopische Eigenschaften von $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ und $\text{CpZr(allyl)(p-tolyl)}_2$	33
3.5 Struktur und Charakterisierung von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$	37
3.5.1 Struktur von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ in Lösung	37
3.5.2 Struktur von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ im Kristall	41
3.6 Isomerisierungsreaktionen des $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$	44
4. Darstellung und Charakterisierung zentrochiraler quadratisch-pyramidaler CpZr(allyl)(dien) -Komplexe	51
4.1 Die Synthese zentrochiraler CpZr(allyl)(dien) -Komplexe	53
4.2 Spektroskopische Charakterisierung der chiralen CpZr(allyl)(dien) -Komplexe	55

	<u>Seite</u>
4.3 Allylumlagerung in chiralen CpZr(allyl)(dien)-Komplexen	59
4.4 Photochemische Isomerisierung der chiralen CpZr(allyl)-(dien)-Komplexe	62
5. Diastereoselektive Bildung substituierter CpZr(allyl)(dien)-Komplexe	66
5.1 Synthesen	68
5.2 Spektroskopische Charakterisierung und Isomerisierungsreaktionen	70
5.3 Diskussion und Schlußfolgerungen	80
6. Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation an Monocyclopentadienylzirconium-Komplekkatalysatoren	87
6.1 Ethylen-Polymerisation an Monocyclopentadienylzirconium-Komplekkatalysatoren	91
6.2 Propylen-Polymerisation an Monocyclopentadienylzirconium-Komplekkatalysatoren	96
6.2.1 Polymerisation mit achiralen CpZr-Komplexen	96
6.2.2 Spektroskopische Charakterisierung des PP-Polymerisats	96
6.2.2.1 Diskussion der Polypropylen-Kettenstruktur anhand möglicher Polymerisationsvorgänge	98
6.2.3 Propylen-Polymerisation mit chiralen CpZr-Komplexen	100
6.2.3.1 Polymerisation mit chiralen CpZr-Komplexen, die eine labile Metallkonfiguration aufweisen	100
6.2.3.2 Polymerisation mit chiralen, konfigurationsstabilen CpZr-Komplexen	101
6.3 Reaktionsverhalten von CpZr(allyl)(butadien) und CpZr(allyl)(CH ₃) ₂ gegenüber Trimethylaluminium	103
6.3.1 Reaktion von CpZr(allyl)(CH ₃) ₂ mit AlMe ₃	104
6.3.2 Reaktion von CpZr(allyl)(butadien) mit AlMe ₃	104
7. Zusammenfassung	108
8. Experimenteller Teil	111

	<u>Seite</u>
8.1 Allgemeine Bemerkungen	111
8.2 Darstellung von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)(aryl)- thioamidatozirconium-Komplexen	114
8.3 Darstellung von (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)- zirconiumbis(alkyl) bzw. bis(aryl)- sowie (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium- Komplexen	123
8.4 Olefin-Polymerisationsversuche	144
9. Literaturverzeichnis	151

1. Einleitung und Problemstellung

Die Steuerung der Selektivität und Reaktivität katalytischer Prozesse ist ein aktuelles Problem chemischer Forschung¹. Die zur Konzipierung geeigneter Lösungsmodelle unumgängliche Festlegung chemischer und struktureller Parameter wird jedoch durch die zumeist heterogene Beschaffenheit der in der Praxis verwendeten, auf empirischer Basis entwickelten Katalysatorsysteme in beträchtlichem Maße erschwert. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß sich Versuche, Wege zu einem rationalen Design wirksamer Katalysatoren zu erschließen, in erster Linie auf in homogener Phase arbeitende Systeme konzentrieren².

Einen der eindrucksvollsten Versuche dieser Art hat sicherlich H. Brunner unternommen: Die von ihm als Katalysatormodelle für die asymmetrische Katalyse synthetisierten zentrochiralen Verbindungen der VIB-Metalle Mo und W mit quadratisch-pyramidalen Komplexgeometrie eignen sich hervorragend zum Studium der für den Ablauf stereoselektiver Reaktionen erforderlichen Voraussetzungen^{2a,3,4,5}.

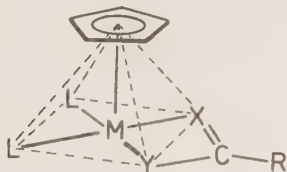


Abb.1
Chirale VIB-Metallkomplexe
(Wolfram, Molybdän) vom
quadratisch-pyramidalen
Strukturtyp (H. Brunner)

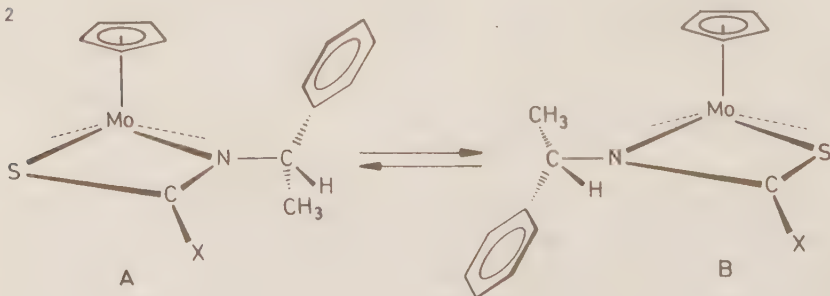
M = Mo, W; X,Y = S, NR

Brunner gelang es zunächst auf einfache Weise, die Isomeriemöglichkeiten dieser Geometrie (bei fünf verschiedenen Liganden sind 30 Isomere = 15 Enantiomerenpaare möglich!) durch Wahl geeigneter Liganden und deren positionelle Fixierung im quadratisch-pyramidalen Strukturgerüst drastisch zu reduzieren:

Belegung der apikalen Position durch einen Cp-Ring sowie Besetzung der vier basalen Positionen durch a) zwei identische, "cis" zueinander stehende σ -Donorliganden und b) einen unsymmetrischen, bifunktionellen Chelatliganden (s. Abb. 1,2). Die zwei möglichen verbleibenden Isomere bilden ein Enantiomerenpaar.

Verwendet man Chelatliganden mit chiralen Strukturelementen (z.B. einem asymmetrischen C-Atom in einem Alkylsubstituenten), können diastereomere Metallkomplexe generiert werden. Im Gegensatz zur bekannt stabilen Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffs am zweizähligen Liganden zeigt das Metall-Chiralitätszentrum eine deutliche Konfigurationslabilität. So wandeln sich die beiden Metallkonfigurationen beim Erwärmen der Komplexlösungen ineinander um; dieser Prozess verläuft vermutlich über eine trigonal-bipyramidale und damit achirale Zwischenstufe.⁴ Dabei entfaltet die stabile Chiralität im Liganden eine asymmetrische Induktion, deren Ausmaß sich in dem unter Gleichgewichtsbedingungen einstellenden Diastereomerenverhältnis ausdrückt. Verschiedenartige intramolekulare Wechselwirkungen konnte Brunner anhand von Konformationsanalysen, basierend auf NOE-Experimenten und Röntgenstrukturanalysen entsprechender diastereomerer Metallkomplexe, erkennen. Sie sollen am Beispiel der in Abb. 2 wiedergegebenen epimeren CpMo-Komplexe der Thioamidato-Reihe prinzipiell erläutert werden.

Abb.2



Epimere CpMo(thioamidato)-Komplexe; X= Methyl, Phenyl, 1-Naphtyl

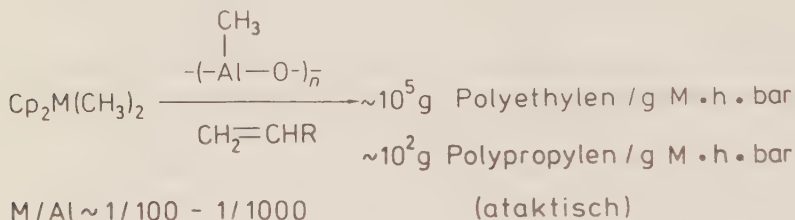
Die Komplexe A und B unterscheiden sich in der Konfiguration am Mo-Atom, nicht in der Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffs (S). Das Gleichgewichtsverhältnis der Epimeren wird entscheidend durch konformationsbestimmende sterische Wechselwirkungen der Substituenten des asymmetrischen Kohlenstoffs C* mit der am Thioamidringkohlenstoff befindlichen Gruppierung X beeinflusst. Der aromatische Ring bzw. die Methylgruppe an C* tendieren dazu, sich von X wegzuorientieren. Dies hat zur Folge, daß die C*-H-Bindungen beider Epimerer zur Ligandenebene hin ausgerichtet sind. Die bevorzugte Bildung des Komplexes A wird nun durch energetisch günstige, attraktive Wechselwirkungen zwischen den senkrecht zueinander stehenden aromatischen Ringssystemen (Cp,-Phenyl), dem sog. " β -Phenyl-Effekt" erklärt, während die entsprechende Beziehung zwischen der Methylgruppe und dem Cp-Ring im Diastereomeren B abstoßenden Charakter hat.

Die Größe der asymmetrischen Induktion dieses Komplexsystems ist folglich in der Hauptsache eine Funktion der "Voluminösität" der am Thioamidkohlenstoff befindlichen Gruppierung X. Eine Bestätigung dieses Sachverhalts ist in der zunehmend begünstigten Bildung des Epimeren A bei wachsendem Raumbedarf von X zu erkennen: Im Falle von X = Methyl beträgt das Diastereomerenverhältnis A/B = 69/31, für X = Phenyl steigt der Anteil an A auf 77 % und für X = Naphtyl auf beachtliche 87 %.

Die Verwendung anderer Chelatliganden (Amidinate, Thioformamide, Pyridincarbimine^{3,4,5}) mit entsprechendem variablen Substitutionsmuster unterstrich im wesentlichen die bei der Thioamidato-Komplexreihe gewonnenen Erkenntnisse. Brunner vermochte so auf elegante Weise zu zeigen, daß die optische Aktivität eines Metallzentrums, dessen Aufgabe bei der asymmetrischen Katalyse in erster Linie in der Übertragung von Chiralitätsinformation besteht, durch Koordination geeigneter Chelatliganden mit asymmetrischen Strukturelementen selektiv und gezielt induziert werden kann.

Allerdings muß der ausschließliche Modellcharakter dieser Metallkomplexe betont werden, da sie bisher nicht für synthetische Zwecke genutzt werden konnten.

Ende der siebziger Jahre beschrieben Sinn et al.^{6,7} ein äußerst reaktives, homogenes Katalysatorsystem zur Olefin-Polymerisation. Die aus IV-B-Metallocen-Derivaten und oligomeren Methylaluminoxanen gebildeten Katalysatoren erreichten bei der Ethylen-Polymerisation in homogener Phase unglaublich kurze Wechselzeiten für den Olefininsertionsschritt (besonders aktiv war das System $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2/\text{Methylaluminoxan!}$).



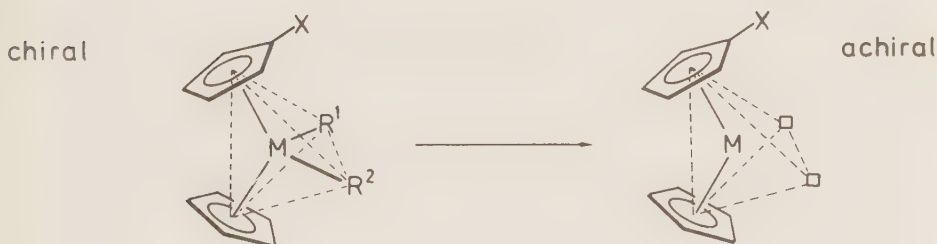
$\text{M} = \text{Ti, Zr}$ (H. Sinn, W. Kaminsky)

Schema 1 Das Sinn'sche Katalysatorsystem

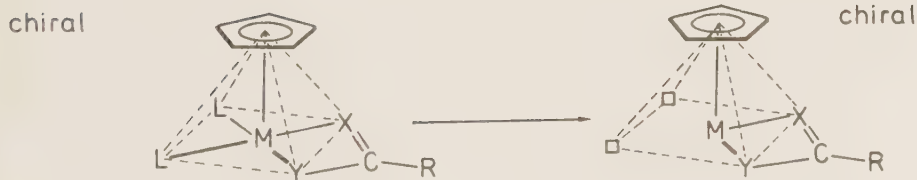
Jedoch besitzt das System den Nachteil der fehlenden Selektivitätssteuerung. So werden bei der Propylen-Polymerisation ausschließlich ataktische Kettenstrukturen gebildet. Dies überrascht allerdings nicht, da es diesem System an einer wichtigen Voraussetzung für eine stereoreguläre α -Olefin-Polymerisation mangelt: Die Übertragung einer definierten stereochemischen Information auf die wachsende Polymerkette erfordert eine asymmetrische Umgebung des katalytisch aktiven Metallzentrums. Denn der entscheidende Einfluß eines chiralen Katalysatorzentrums auf die Stereospezifität der Kettenfortpflanzungsschritte wird heute allgemein (so im Falle der Synthese isotaktischen Polypropylens) akzeptiert^{1c,8,9,10}. Prinzipiell könnte daher der Austausch der achiralen Übergangsmetallkomponenten des Sinn'schen Katalysatorsystems beispielsweise durch einen geeigneten chiralen Zirkoniumkomplex eine Selektivitätssteigerung herbeiführen.

Verbindungen der IVB-Nebengruppenelemente Ti, Zr, Hf haben bei der Entwicklung der klassischen Ziegler-Katalysatoren eine herausragende Rolle gespielt und sind auch heute noch Bestandteil wichtiger, in der industriellen Praxis verwendeter Katalysatorsysteme^{1b,c}. Bisher bekannte chirale Komplexe dieser Metalle leiten sich zu-
meist von den gewinkelten Metalloccenen ab und besitzen ein pseudo-
tetraedrisches Grundgerüst (s. Abb. 3)^{11,12,13}. Ihr Nachteil als
Katalysatorvorläufer beruht auf der möglichen Ablösung der "σ"
gebundenen Liganden R₁ und R₂. Das zurückbleibende Metallfragment
(Cp(Cp-R)M) ist achiral.

Abb. 3



M = Ti, Zr, Hf



M = Mo, W; X, Y = NR, S

Grundsätzlich günstigere Voraussetzungen für enantioselektive Katalysen bieten zentrochirale quadratisch-pyramidale Metallkomplexe vom Brunner-Typ (s. Abb. 3). Selbst bei Nutzung, Ablösung oder Umwandlung der ans Metall gebundenen Liganden L bleibt die Chiralität des $\text{CpM}(\text{X}=\text{CR}-\text{Y})$ -Fragments erhalten. Damit bietet sich an, bei der Konzeption einer chiralen Zr-Katalysatorkomponente den Versuch zu unternehmen, die bereits erläuterten stereochemischen Prinzipien der Monocyclopentadienylverbindungen der VIB-Metalle auf ein "Ziegler-Natta"-aktives Element der IV. Nebengruppe zu übertragen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, ausgehend von synthetisch zu erschließenden, neuen Zr-Verbindungen, ein System quadratisch-pyramidaler, chiraler Monocyclopentadienylzirconium-Komplexe unter Beibehaltung chemisch reaktiver Liganden zu generieren.

Im Anschluß daran sollte die Effizienz dieser neuen Verbindungsklasse hinsichtlich Reaktivität und Stereoselektivität bei der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation im Zusammenwirken mit diversen Cokatalysatoren, insbesondere dem Sinn'schen Methylaluminoxan, überprüft werden. Wir hofften, hierdurch Aufschlüsse über Art und Ausmaß einer möglichen Selektivitätssteuerung durch ein asymmetrisches Metallzentrum zu erhalten.

2. Darstellung und Charakterisierung von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)thioamidatozirconium-Komplexen.

Unser Synthesekonzept für den angestrebten Aufbau eines quadratisch-pyramidalen, chiralen Monocyclopentadienyl-zirconium-Komplexsystems sah in Anlehnung an die Brunner'schen Arbeiten vor, einen unsymmetrischen, bifunktionellen Chelatliganden in die Koordinationssphäre des Metalls zu transferieren. Hier boten sich (die auch präparativ gut zugänglichen) Thioamidato-Liganden an, deren stabilisierende Eigenschaften hinsichtlich der gewünschten Komplexgeometrie in der Literatur recht gut beschrieben worden sind^{3,4}.

Brunner ging bei der Synthese seiner Thioamidato-Komplexe von neutralen $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Komplexen ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) aus, an die er durch Umsetzung mit entsprechenden Thioamiden unter HCl - und CO -Abspaltung den zweizähligen Liganden anlagerte.

Dieses Vorgehen schien uns im Falle des IVB-Elementes Zirconium nicht geboten, zumal wir im Gegensatz zu den reaktionsträgen CO -Liganden der $\text{CpM}(\text{CO})_2$ thioamidato-Komplexe ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) chemisch besonders reaktionsfähige Gruppierungen am Metall zu koordinieren suchten. Hierfür kamen insbesondere Alkyl- bzw. Arylgruppen in Betracht, da die hohe chemische Reaktivität von $\text{Zr-C-}\sigma$ -Bindungen in der Literatur hinlänglich dokumentiert ist. Schnelle Insertionsreaktionen von CO , H_2 , NO und SO_2 in $\text{Zr-}\sigma$ -Aryl- oder $\text{Zr-}\sigma$ -Alkyl-Bindungen oder (bei Anwesenheit zweier σ -Gruppierungen) rasche, unter milden Bedingungen verlaufende reduktive Eliminierungen mögen als Beleg für diese Einschätzung angeführt werden^{14,15}.

Unser Synthesekonzept sah weiterhin vor, die ausgeprägte Nucleophilie dieser Gruppierungen für die Generierung des Thioamidato-Liganden zu nutzen. Er sollte direkt in der Koordinationssphäre des frühen Übergangsmetalls durch Addition einer $\text{Zr-}\sigma$ -Aryl(bzw. σ -Alkyl)-Einheit an die geeignete Heterokumulen-Verbindung, einem substituierten Isothiocyanat, erzeugt werden.

Eine vorausschauende Reaktivitätsbetrachtung dieser und in der weiteren Synthesefolge noch darzustellender Zirkoniumkomplexe wähere ohne Berücksichtigung der strukturellen Beschaffenheit des Cyclopentadienyl-Liganden unvollständig und unzureichend. Das deutlich veränderte chemische Verhalten metallorganischer Komplexe bei Einführung von Alkylsubstituenten in den Cp-Ring ist vielfach diskutiert und in letzter Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Vergleichende ESCA-Studien an permethylierten Metallocenen und deren unsubstituierten Analoga belegen, daß sich der elektronendrückende Einfluß von Alkylgruppen an der Cp-Einheit in einer signifikanten Erhöhung der Elektronendichte am Metall äußert. Diese Quasi-Reduktion des Metalls und zusätzliche sterische Abschirmungseffekte der Substituenten haben - neben anderen, mehr komplexspezifischen Auswirkungen - insbesondere bei elektronisch stark ungesättigten Verbindungen im allgemeinen eine merklich herabgesetzte chemische Reaktivität sowie eine verstärkte thermische Stabilität zur Folge^{16,17}.

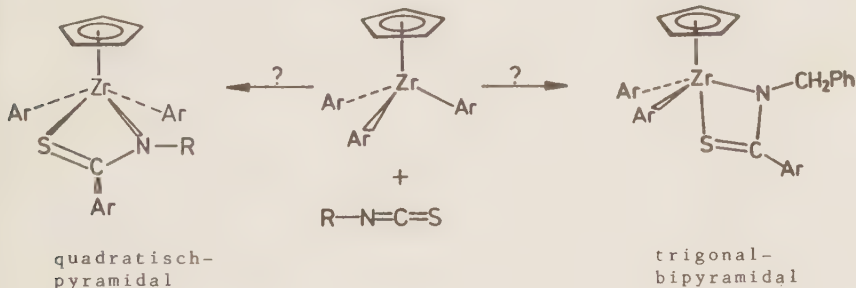
Diese Gründe bewogen uns, Zirkoniumkomplexe mit unsubstituier-tem Cp-Liganden zu synthetisieren (vor allem wegen der zu erwartenden höheren chemischen Reaktivität).

Den Ausgangspunkt unseres Synthesekonzepts bildeten die bisher unbekannten, synthetisch zu erschließenden CpZr(aryl)_3 -Komplexe, die durch Reaktion mit Isothiocyanaten zu den gewünschten quadratisch-pyramidalen, chiralen CpZr-Verbindungen führen sollten (s. Schema 2).

Neben dieser Struktur mit Metallasymmetriezentrum ist für CpZr-Systeme mit Pentakoordination jedoch grundätzlich auch eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung möglich (s. Schema 2). Diese achirale Geometrie tritt bei den gut untersuchten Komplexen der Metalle der VI. Nebengruppe unseres Wissens nicht als stabile Grundzustandsstruktur auf; sie ist dort höchstens als Zwischenstufe bei der thermisch induzierten Racemisierung von Bedeutung⁴ (s. Kap. 1).

Es blieb allerdings zu überprüfen, ob die deutliche Bevorzugung der chiralen über die achirale Molekülgeometrie beim Übergang von den Metallen der VI. Nebengruppe zu einem d^0 -konfigurierten IVB-Metall als Zentralatom erhalten bleibt oder eine grundlegend veränderte Situation anzutreffen ist.

Schema 2



2.1 Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid 6 und Mono(η^5 -cyclopentadienyl)tris(p-tolyl)zirconium 8

Die chemische Literatur verzeichnet bisher nur die Existenz weniger Verbindungen des Typs CpMR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl; M} = \text{IVB-Metall}$). Einen Überblick bietet Tabelle 1 (s. Seite 11). Der Vollständigkeit halber sind darin auch einige Mono(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-Komplexe aufgeführt, deren Synthesen kürzlich von Bercaw und Wolczanski¹⁹ beschrieben worden sind.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Synthesemethoden durchweg das gleiche Prinzip beinhalten: Arylierung bzw. Alkylierung des jeweiligen Mono(η^5 -cyclopentadienyl)metall(IV)-trichlorids durch ein entsprechendes Magnesium- oder Lithiumorganyl. Wir hatten die Absicht, bei der Synthese unserer Komplexe nach dem von Razuvaev et al.²¹ entwickelten Verfahren zur CpTiPh_3 -Darstellung vorzugehen.

Unerwartet große Schwierigkeiten bereitete zunächst die Darstellung des als Vorstufe benötigten CpZrCl_3 6. Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren (zumeist nucleophile Substitution von Halogen durch ein Cp-Anion) lieferten durchweg schlechte Ausbeuten oder ein unsauberes, für unsere Zwecke unbrauchbares Produkt (s. Tab. 2, Seite 12). Es war uns jedoch bekannt^{24,33,70}, daß die radikalinduzierte Cp-Abspaltung aus Zirconocendihalogeniden durchaus die Möglichkeit bot, in hoher Ausbeute hinreichend sauberes 6 zu synthetisieren. Die erforderliche hohe Reinheit des benötigten CpZrCl_3 machte aber eine Modifizierung und Verfeinerung unumgänglich. Durch eine, in einem engen Temperaturintervall (20°–25°C) vorgenommene, photochemisch initiierte Radikalkettenchlorierung von Cp_2ZrCl_2 7 in CCl_4 , fällt 6 - nach einfacher Trennung vom organischen Reaktionsprodukt 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentan - in nahezu quantitativer Ausbeute analysenrein an. Der amorphe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche

Tabelle 1

Synthesemethoden und thermische Stabilität von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)tris(aryl)-bzw. -tris(alkyl)-Komplexen der IVB-Metalle Titan und Zirkonium

Verbindung	Synthesemethode	therm. Stab.	Ref.
$\text{CpTi}(\text{CH}_3)_3$ (gelbe Kristalle)	$\text{CpTiCl}_3 + 3 \text{ LiCH}_3$	Zersetzung bei 0°C	18
$\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_3$ (weißer Festkörper)	$\text{CpZrCl}_3 + 3 \text{ CH}_3\text{MgBr}$	Zersetzung in Lösung bei RT	19
$\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (gelbe Kristalle)	$(\text{CpTiCl}_2)_n + \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$	bei RT stabil	20
CpTiPh_3 (gelber Festkörper)	$\text{CpTiCl}_3 + 3 \text{ PhLi}$	Zersetzung bei RT	21
Cp^*ZrPh_3 (weißer Festkörper)	$\text{CpZrCl}_3 + 3 \text{ PhMgBr}$	Zersetzung in Lösung bei RT	19
$\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (rote Kristalle)	$\text{CpTiCl}_3 + 3 \text{ PhCH}_2\text{MgCl}$	RT-stabil	22
$\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (orangefarb. Kristalle)	$\text{CpZrCl}_3 + 3 \text{ PhCH}_2\text{MgCl}$	Zersetzung bei RT	23
$\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (tiefgelber Festkörper)	$\text{CpZrCl}_3 + 3 \text{ PhCH}_2\text{MgCl}$	RT-stabil	19

$\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

Tabelle 2

Darstellungsmethoden für CpMX_3 (M=Ti,Zr; X=Cl,Br,J,F)

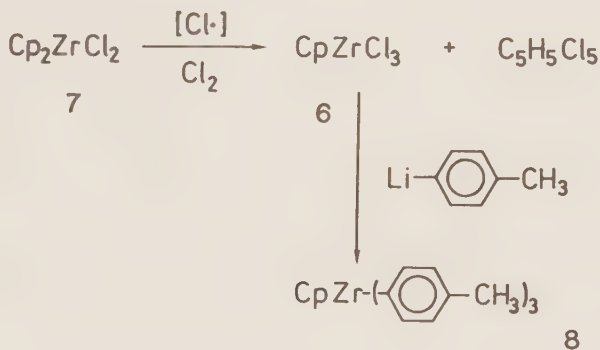
Methode	M	X	Ausbeute	Ref.
<u>A</u> $\text{MX}_4 + \text{MgCp}_2$	Zr,Ti	Cl,Br,J	ca. 70 %	26/27
<u>B</u> $\text{MX}_3 + \text{C}_5\text{H}_6(\text{Gas})$	Zr	Cl,Br,J	15-30 %	26
<u>C</u> $\text{MX}_4 + \text{Cp}_2\text{MX}_2$	Ti	Cl	97 %	28
<u>D</u> $\text{Cp}_2\text{MX}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3]{h\nu}$	Ti	Cl,Br	--	29
<u>E</u> $\text{Cp}_2\text{MX}_2 + \text{X}_2 \xrightarrow{h\nu}$	Ti	Cl,Br,J	80 % für X = Cl	28b/30
<u>F</u> $\text{CpM(OR)}_3 + 3 \text{CH}_3\text{OX}$	Ti	Cl,Br,J,F	quantitativ	31
<u>G</u> $\text{MX}_4 + \text{XMgCp}$	Ti	Cl	17 %	30
<u>H</u> $\text{MX}_4 + \text{NaCp}$	Ti	Cl	--	32
<u>I</u> $\text{Cp}_2\text{MX}_2 + \text{Me}_3\text{CCl} \xrightarrow{h\nu}$	Zr	Cl	--	33
<u>J</u> $\text{MCl}_4 + \text{CpSiMe}_3$	Zr,Ti	Cl	84-94 %	34

weiße Festkörper ist in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, kann jedoch durch Zugabe äquimolarer Mengen von Donorsolventien (THF, Pyridin) in Lösung (Benzol, Chloroform) gebracht werden. Die wegen dieser Löslichkeitseigenschaften vermutete polymere Struktur von 6 ist kürzlich von White et al.²⁵

durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden.*

Das auf diese Weise erhaltene CpZrCl_3 6 wurde bei tiefer Temperatur in Ether mit 3 Äquivalenten p-Tolylolithium umgesetzt.

Schema 3



Nach Entfernung des Solvens wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen und von ungelöstem LiCl abfiltriert. $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8 konnte nach anschließender Fällung mit einem Überschuß Pentan in guter Ausbeute (80 %) in Form eines cremefarbenen, amorphen Festkörpers isoliert werden. Die äußerst luft-, licht- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur im Laufe weniger Stunden. Sie ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich, in aromatischen jedoch leicht unter Zusatz eines einzähnigen Donorsubstrats (Ether, THF) in Lösung zu bringen. Abb. 5 (s. Seite 14) zeigt das 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 8.

 * CpZrCl_3 6 besteht im Kristall aus linearen Ketten von aufeinanderfolgenden $(\text{Cl}_2(\text{ZrCpCl})\text{Cl}_2)$ -Einheiten mit verzerrt oktaedrischer Ligandenanordnung um das Metallatom. Das Zr-Atom ist dabei von vier überbrückenden Cl-Atomen sowie jeweils einem endständigen Cl-Atom und dem Cp-Liganden umgeben.

Das zur Einkristallzüchtung verwendete Material ist übrigens nach unserer Methode synthetisiert worden.

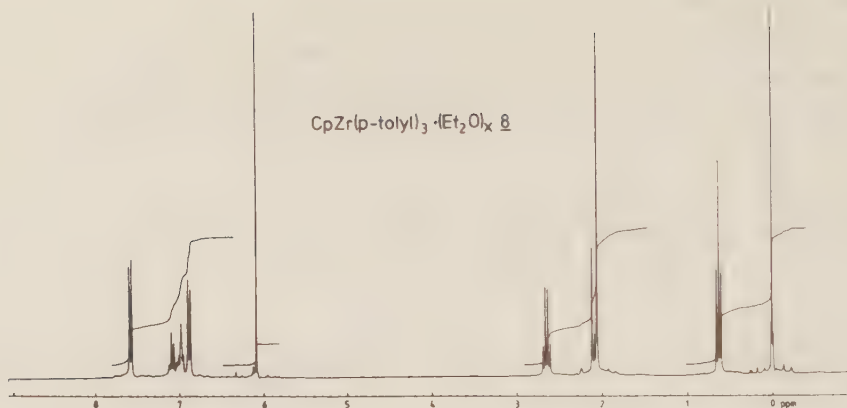


Abb.4 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Etheraddukts von 8
(Toluol- D_8 ; TMS)

Darin ist neben dem Singulett fünf äquivalenter Cp-Protonen ($\delta=6.08$) das AA'BB'-System ($\delta=7.58$ u. 6.88 , jeweils 6H) und Methylgruppen-Singulett ($\delta=2.07$, 9H) dreier chemisch äquivalenter p-Tolylgruppen zu erkennen.

Die Donorwechselwirkungen des zugesetzten Diethylethers mit dem koordinativ nicht abgesättigten Zirkoniumkomplex führen zu Adduktbildungen, die sich im ^1H -NMR-Spektrum deutlich in der konzentrationsabhängigen, hochfeldverschobenen Shiftlage der Etherprotonensignale äußern. Auch bei Überschußkonzentrationen des Donorsolvens wird diese Hochfeldverschiebung beobachtet; sie kann als Ausdruck eines Mittelwertspektrums, dem auf der NMR-Zeitskala schnelle, dynamische Austauschprozesse zugrunde liegen, bewertet werden.

Die Zugabe stärkerer Donorsolventien (THF, Pyridin) zu einer toluolischen Lösung von 8 führt bei Raumtemperatur zu einer rasch fortschreitenden Zersetzung des Zr-Komplexes.

2.2 Nucleophile Addition von Isothiocyanaten an $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8

Die angestrebte Synthese quadratisch-pyramidalen $\text{CpZr}(\text{thioamido})$ -Komplexe sollte durch Umsetzung von $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8 mit geeigneten Isothiocyanaten erfolgen. Der Chelatligand ließe sich auf diese Weise durch nucleophile Addition einer $\text{Zr-}\sigma\text{-Aryl-Einheit}$ von 8 an das jeweilige Heterokumulen direkt in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugen.

Wir haben zunächst das chemische Verhalten verschiedener Heterokumulene gegenüber 8 untersucht. Dazu notwendige Versuche wurden unter NMR-spektroskopischer Kontrolle in toluolischer oder benzolischer Lösung durchgeführt. Die Reaktionen wurden qualitativ anhand ab- bzw. zunehmender Intensität von Cp-Protonen- und Arylmethylgruppen-Singulettis eingesetzter sowie neu entstandener Metallkomplexe kernresonanzspektroskopisch verfolgt. Die Resultate sind in Tabelle 3 (S. 16) aufgelistet.

Aus diesen Versuchen ging hervor, daß lediglich die Reaktionsprodukte der Umsetzungen C, D und G mit der erwünschten, selektiven 1:1-Addition des jeweiligen Heterokumulens an 8 in Einklang zu bringen waren. Diesem Ergebnis Rechnung tragend, beschränkten wir uns darauf, die Produkte dieser Versuche zu isolieren und charakterisieren.

Die Isolierung des stöchiometrischen Reaktionsproduktes von 8 mit Benzylisocyanat 16, einem vermutlichen $\text{CpZr}(\text{amidato})$ -Komplex, gelang nicht. Die Löslichkeitseigenschaften der in hohem Anteil gebildeten Nebenprodukte (mit vermutlich oligomerer bzw. polymerer Struktur) ließen eine zur Charakterisierung ausreichende Reinigung des 1:1-Additionsproduktes trotz intensiver Bemühungen nicht zu.

Wesentlich unproblematischer erwies sich die Umsetzung von racemischem 1-Phenylethylisothiocyanat 13 mit 8: Sie führte sauber zum 1:1-Additionsprodukt. Nach zwei Reinigungsschritten konnte das licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindliche

Tabelle 3

Reaktivität und Selektivität der Addition von $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8
an verschiedene Heterokumulene (Raumtemperatur; Toluol- D_8)

Versuch	Heterokumulen	Reaktivität	Selektivität
A	$\text{CH}_3\text{-N=C=S}$ <u>10</u>	schnelle Umsetzung	gering: Entstehung poly-bzw. oligomerer Strukturen
B	Ph-N=C=S <u>11</u>	schnelle Umsetzung	Bildung eines 1:1- und eines 2:1-Additionsprod. im Verhältnis 30/70
C	$\text{Ph-CH}_2\text{-N=C=S}$ <u>12</u>	Umsetzung innerhalb von 5 min.	Bildung eines 1:1- und 2:1-Additionsprod. im Verhältnis 80/20
D	$(+)\text{Ph-CH}(\text{CH}_3)\text{-N=C=S}$ <u>13</u>	Umsetzung innerhalb von 15 min.	ausschließliche Bildung eines 1:1-Additionsprodukts
E	$(\text{CH}_3)_3\text{C-N=C=S}$ <u>14</u>	keine Reaktion	---
F	S=C=S <u>15</u>	keine Reaktion	---
G	$\text{Ph-CH}_2\text{-N=C=O}$ <u>16</u>	schnelle Umsetzung	Bildung eines 1:1-Additionsprod. neben viel Polymeren
H	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N=C-N-C}_6\text{H}_{11}$ <u>17</u>	langsame Umsetzung*	unspezifische Bildung mehrerer Prod.

*bei -20°C

$\text{CpZrAr}_2(\text{S=CAr-N}(\text{CHPhCH}_3)\text{-})$ (Ar=p-tolyl) 18 in Form eines hellgelben, amorphen Festkörpers isoliert werden.

Die Hydrolyse von 18 lieferte neben Toluol N-(1-Phenylethyl)thio-(p-toluoyl)amid und bestätigte das Vorliegen eines substituierten

Thiobenzamidato-Liganden im Zirkoniumkomplex. Im IR von 18 deutet eine breite, intensive Bande bei ca. 1495 cm^{-1} (sog. Thioamid-"B"-Bande) auf eine Anbindung der Thioamidato-Einheit über eine Zr-N-Bindung hin³⁵. Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 5) erscheinen die Signale dieser substituierten Gruppierung bei $\delta=6.85$ (m, 3H), 6.39 (m, 2H), 4.82 (q, 1H), 0.82 (d, 3H; 1-Phenyl-ethyl-) sowie $\delta=7.07$, 6.73 (AA'XX', je 2H) und 1.93 (s, 3H; p-Tolyl-). Das Singulett der Cp-Protonen wird bei $\delta=6.13$ (5H) registriert. Ferner werden die Signale zweier diastereotoper, an das Metallzentrum gebundener σ -Aryl-Liganden bei $\delta=7.58$, 7.15 (zwei sich überlagernde AA'XX'-Systeme, je 4H) und 2.26 , 2.22 (s, je 3H; CH_3) beobachtet.

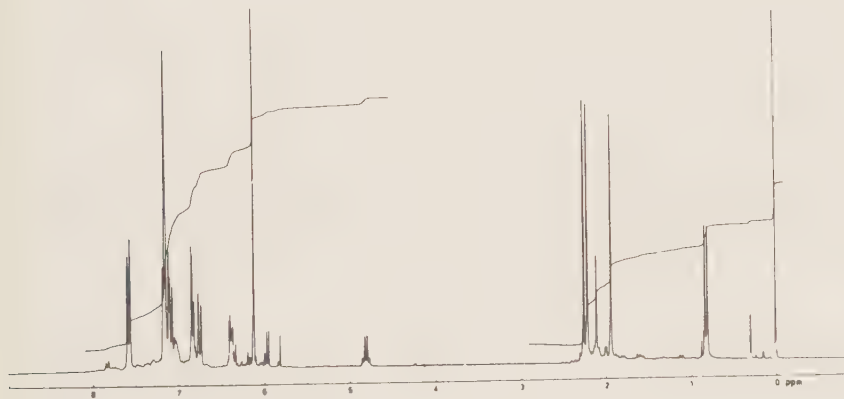


Abb.5 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 18 (Benzol- D_6 ; TMS)

Die Reaktion von Benzylisothiocyanat 12 mit $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8 verlief schon mit einer merklichen Selektivitätseinbuße. Das nach mehreren Reinigungsschritten isolierte, als hellgelber, amorpher Festkörper anfallende Produkt besteht (laut ^1H -NMR-Spektrum) nur zu 85 % aus der gewünschten 1:1-Additionsverbindung $\text{CpZrAr}_2(\text{S}=\text{C}(\text{Ar})-\text{N}-(\text{CH}_2\text{Ph})-)$ ($\text{Ar}=\text{p-tolyl}$) 19. Die restlichen 15 % sind dem 2:1-Addi-

tionsprodukt $\text{CpZrAr}(\text{S}=\text{CAr}-\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph}))_2$ 20 zuzuordnen. Eine Trennung beider Komponenten gelang nicht.

Das Hydrolyseprodukt von 19 (N-Benzylthio(p-toluoyl)amid) unterstrich die Existenz eines substituierten Benzthioamidato-Liganden im Metallkomplex.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Zr-Komplexes (400 MHz, Benzol- D_6 , s. Abb. 6) werden neben dem Cp-Protonen-Singulett ($\delta=6.20$, 5H) die Signale einer am Thioamidkohlenstoff befindlichen p-Tolyleinheit ($\delta=6.70$, Teil eines AA'XX'-Systems, 2H, X-Teil durch Solvens verdeckt; 1.89, s, 3H, $-\text{CH}_3$) beobachtet.

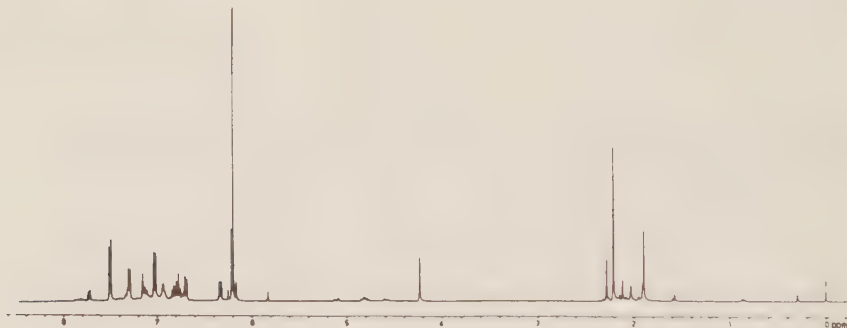


Abb.6 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 19 (Benzol- D_6 ; TMS)

Daneben registriert man die Absorptionen zweier chemisch identischer σ -Aryl-Liganden ($\delta=7.51$, 7.03 , AA'XX', je 4H; 2.21 , s, 6H, $-\text{CH}_3$). Die Resonanzen der Benzylgruppierung liegen bei $\delta=6.80$ (m, 3H) und 6.35 (m, 2H, arom. H); die beiden Methylenwasserstoffe geben Anlaß zu einem scharfen Singulett bei $\delta=4.24$, dessen Erscheinungsbild sich auch bei tiefer Temperatur (-80°C , Toluol- D_8) nicht ändert. Das trifft gleichermaßen auf die Resonanzen der σ -gebundenen p-Tolylgruppierungen zu, die bei tiefer Temperatur ebenfalls NMR-spektroskopisch identisch bleiben. Wie im Falle von 18 weist im IR von 19 eine breite Thioamid-"B"-Bande auf eine Anbindung des Thioamidato-Liganden über den Stickstoff an das Metallatom hin.

19 ließ sich mit einem Äquivalent einer organischen Carbonyl-
verbindung (Aceton, Cyclopentanon) zu chiralen Metallkomplexen
mit vier verschiedenen Liganden umsetzen (Toluol-D₈; NMR-spek-
troskopische Kontrolle). Die diastereotopen benzyllischen Methylen-
wasserstoffe geben (in beiden Fällen) im Protonenkernresonanzspek-
trum Anlaß zu einem "AB"-Quartett im Bereich von $\delta=4.60 - 3.50$
($J_{AB} = \text{ca. } 14.0 \text{ Hz}$). Auf die Isolierung und vollständige Charak-
terisierung der Komplexe wurde im Rahmen dieser Arbeit verzich-
tet.

Wie schon aus den Voruntersuchungen (s. Tab.3) hervorging, rea-
giert 19 mit einem weiteren Äquivalent Benzylisothiocyanat zum
2:1-Additionsprodukt 20. Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche,
in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut
lösliche Komplex konnte in Form eines gelben, amorphen Festkörpers
analysenrein isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von 20 registriert
man neben der Cp-Resonanz ($\delta=6.21$, s, 5H) die Absorptionssignale
dreier chemisch verschiedener p-Tolyl-Einheiten ($\delta=7.7 - 6.6$, m,
aromat. H; 2.29, 2.04, 1.91, s, je 3H, -CH₃). Die jeweils dia-
stereotopen (!) Methylenwasserstoffe der beiden Benzylgruppierungen
absorbieren bei unterschiedlicher Shiftlage, weisen aber ähnliche
²J(H,H)-Kopplungskonstanten auf (CH₂(a): $\delta=5.10$ u. 4.59, "AX",
J= 13.3 Hz und CH₂(b): $\delta=4.80$, "AB-Triplett", J= ca. 14 Hz).

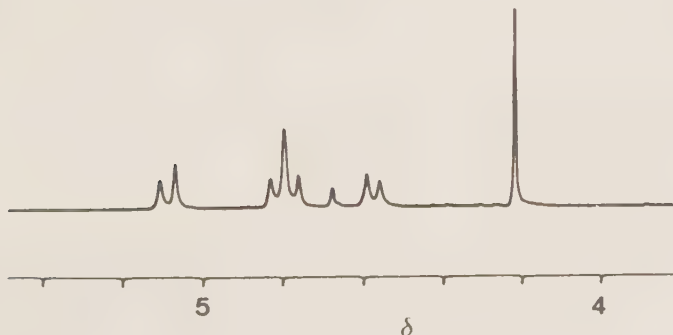


Abb.7 Vergleich der ¹H-NMR-Signale der Benzylwasserstoffe
von 20 und 19 ($\delta=4.2$, s)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 20 sind außerdem dynamische Effekte zu beobachten. Bei Erhöhung der Meßtemperatur zeigen die AX- bzw. AB-Systeme beider Benzylgruppierungen zunächst zunehmende Linienverbreiterung und verschmelzen schließlich zu einem einzigen Singulett. Die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses kann aus der Koaleszenz des AX-Systems von $-\text{CH}_2(\text{a})-$ zu $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^\ddagger = 16 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt werden³⁶.

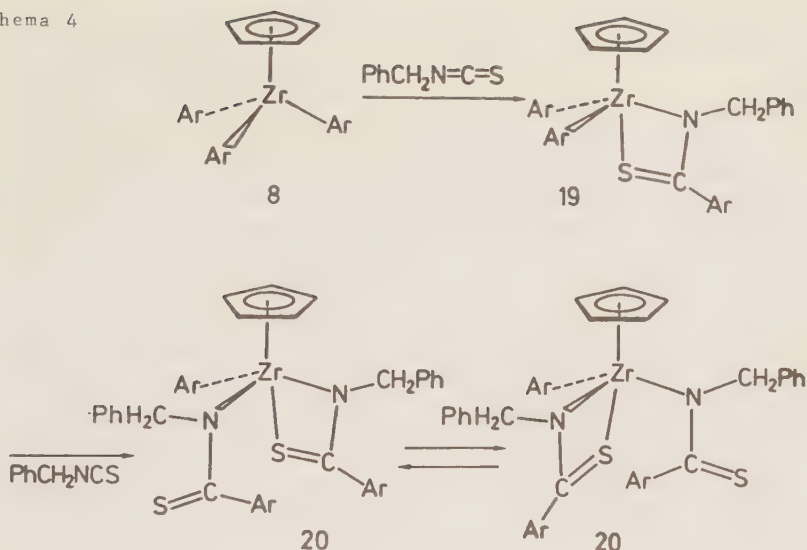
2.3 Diskussion der Struktureigenschaften der CpZr(thioamidato)-Komplexe und Schlußfolgerungen

Die spektroskopischen Daten von 18, des einzigen (isolierten) Reaktionsprodukts von 8 mit racemischem 1-Phenylethylisothiocyanat 13, lassen eine schlüssige Aussage über dessen exakte Komplexgeometrie nicht zu. Lediglich das Auftreten diastereomerer CpZr-Komplexe hätte das Vorliegen eines Metallchiralitätszentrums und einer quadratisch-pyramidalen Struktur sichergestellt.

Wichtige Hinweise zur Struktur dieser Verbindungen geben die ^1H -NMR-Daten von 19. Zwar schließen die spektroskopischen Befunde (magnetische Äquivalenz der als Chiralitätssonde eingesetzten benzyllischen Methylenprotonen bzw. der σ -Aryl-Liganden) eine schnelle, mit sehr geringer Aktivierungsenergie ablaufende "Racemisierung" des Thioamidato-Komplexes nicht gänzlich aus. Jedoch lassen sie eine chirale, quadratisch-pyramidale Komplexgeometrie unwahrscheinlich erscheinen und legen für 19 vielmehr eine achirale, trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung nahe* (s. Schema 4).

*Die spektralen Daten von 18 und 19 würden prinzipiell auch mit einer achiralen, pseudotetraedrischen Komplexgeometrie in Einklang stehen; wie die Umsetzung von 19 mit weiterem Benzyliothiocyanat zeigt, ist dies jedoch wenig wahrscheinlich (s.u.).

Schema 4



Daß die N-Benzylgruppierung in der Praxis bei diesem CpZr-Komplexsystem tatsächlich als Chiralitätssonde dienen kann, zeigen ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von **19** mit organischen Carbonylverbindungen. Die durch das Vorhandensein von vier verschiedenen, tetraedrisch oder trigonal-bipyramidal angeordneten Liganden bedingte Asymmetrie des Metallatoms ist anhand des AB-Systems der jetzt diastereotopen benzyllischen Methylenwasserstoffe zweifelsfrei zu erkennen.

Auch im Protonenspektrum der Additionsverbindung **20** läßt die Diastereotopie der benzyllischen Methylenprotonen beider Thioamidato-Einheiten auf ein Metallchiralitätszentrum, hervorgerufen durch vier verschiedene Liganden, schließen. Das Auftreten von Signalen dreier chemisch unterschiedlicher Arylgruppen bietet eine Erklärung für diesen Sachverhalt: Eine dieser Arylgruppen ist vermutlich direkt an das Metallatom gebunden, die beiden anderen ordnen wir den beiden Benzylthioamidato-Liganden zu, die in der Art ihrer Koordination differieren. Wir nehmen an, daß der eine als bifunktionseller Chelat-

ligand fungiert, während der andere lediglich η^1 -(N)- gebunden vorliegt.

Den Verlust der Chiralitätsinformation im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) bei Erhöhung der Meßtemperatur schreiben wir einem degenerierten, intramolekularen Umlagerungsprozeß zu, dem ein auf der NMR-Zeitskala schneller Wechsel der Bindungsweisen der beiden unterschiedlich an das Zr-Atom koordinierten Benzthioamidato-Liganden unter jeweiliger Konfigurationsumkehr am Metallzentrum zugrunde liegt³⁶ (s. Schema 4).

Die Ergebnisse unserer Versuche lassen den Schluß zu, daß die 1:1-Addition von Isothiocyanaten an $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8 nicht unter Ausbildung einer quadratisch-pyramidalen, chiralen Komplexstruktur verläuft. Die spektralen Daten von 18 und 19 deuten vielmehr auf eine achirale Ligandenanordnung hin. Vermutlich liegt eine trigonal-bipyramidale Geometrie vor. Diese Annahme wird durch die Chiralitätseigenschaften von 20 gestützt. Hieraus läßt sich folgern, daß elektronisch ungesättigte, d^0 -konfigurierte CpZr -Systeme die Koordination des Thioamidschwefels in der apikalen Position gegenüber der Cp-Einheit favorisieren. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen bei den Adduktbildungen des CpZrCl_3 6; so haben Caulton et al.³³ anhand einer Röntgenstrukturanalyse des 1.2-Dimethoxyethan-Addukts von 6 festgestellt, daß in dem oktaedrischen Komplex der Sauerstoff des Chelatliganden eben jene apikale Position gegenüber dem π -Liganden einnimmt.

Diese Sachverhalte legen den Schluß nahe, daß die bei CpW- und CpMo-Komplexen so erfolgreiche Verwendung von Thioamidato-Liganden zur Erzeugung von Metallchiralität beim CpZr-System keine Fortsetzung findet.*

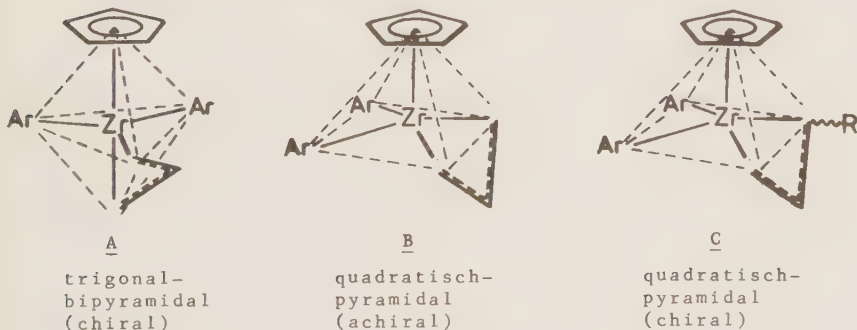
*Versuche, die quadratisch-pyramidale Struktur eventuell durch Ersatz der p-Tolylgruppen gegen einen Butadien-Liganden zu erzwingen, schlugen fehl. Die hierzu notwendige, photochemisch induzierte, unter Kupplung der Arylgruppen (zum p-Bitolyl) verlaufende Eliminierung von 19 bzw. 18 führte zu Zr(II)-Spezies, deren vermutliche Instabilität die Koordination des Diens verhinderte.

3. Aufbau eines Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexsystems vom quadratisch-pyramidalen Strukturtyp

Die offensichtliche Bevorzugung der achiralen, trigonal-bipyramidalen Komplexstruktur der Mono(η^5 -cyclopentadienyl)-(aryl)thioamidatozirconium-Verbindungen machte die Suche nach einem für die Erzeugung von Metallchiralität geeigneteren CpZr-System erforderlich.

Der Ersatz des 1,3: η -Heteroallyl-Liganden in 18 (bzw. 19) durch eine η^3 -Allylgruppierung würde rein formal zu einem chiralen Metallkomplex führen (s. Abb.8, Struktur A). Es ist jedoch anzunehmen, daß in Analogie zu vielen Literaturbeispielen¹⁰⁰ die Kombination eines cyclischen mit einem offenkettigen π -Liganden auch am "frühen" Übergangsmetall Zirkonium als Zentralatom eine Ligandenanordnung mit C_s -Symmetrie zur Folge hat.

Abb.8 Mögliche Strukturen pentakoordinierter Cp(allyl)bis(aryl)Zr-Komplexe



Ein Austausch des σ, π -gebundenen Thioamidato-Liganden in 18 (19) durch ein offenkettiges, konjugiertes π -System könnte folglich prinzipiell die Präferenz einer quadratisch-pyramidalen über eine trigonal-bipyramidale Geometrie bewirken.

Die Wahl der am Zr-Atom zu koordinierenden Liganden mußte sich zusätzlich an einigen weiteren, zur Generierung eines katalytisch aktiven, chiralen Metallkomplexes unbedingt erforderlichen Voraussetzungen orientieren. So sollten diese Gruppierungen eine hohe chemische Reaktivität aufweisen und zudem in präparativ leicht zugänglicher Weise die Einführung von Substituenten gestatten.

η^3 -Allyl- bzw. η^4 -Butadien-Liganden schienen diesen Erfordernissen am besten gerecht zu werden. So ist seit den Arbeiten von Wilke et al.^{2d,37} die herausragende Fähigkeit von η^3 -Allyl-Übergangsmetallkomplexen zur C-C-Verknüpfung olefinischer Substrate bekannt. Weiterhin wurden für zahlreiche katalytische Systeme zur Alken-Isomerisierung, Dien-Oligomerisierung etc. η^3 -Allyl-Metallintermediate^{38,39,40} postuliert und in einigen Fällen sogar isoliert.

Die große Reaktionsfähigkeit des η^4 -Butadien-Liganden in Verbindung mit IVB-Metallzentren wurde einerseits in der Arbeitsgruppe von Wilke^{40,41} (Chemie von $\text{COTZr}(\text{butadien})$ -Komplexen) und andererseits in den Gruppen von Erker^{15b,c,42} und Nakamura⁴³ (Chemie von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien})$ -Komplexen) in eindrucksvoller Weise demonstriert.

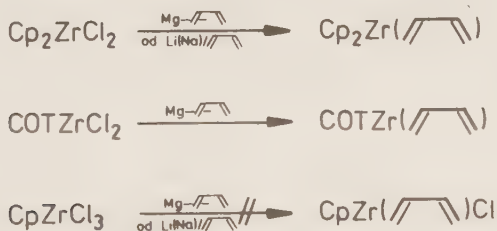
Beide konjugierte π -Systeme sind außerdem in geeigneter Weise zur Erzeugung von Metallchiralität bei quadratisch-pyramidalen Komplexen substituierbar. Eine asymmetrische Strukturgeometrie ließe sich deshalb recht einfach durch Einführung eines Substituenten an die Dien-Einheit bzw. an ein terminales C-Atom des Allyl-Liganden erreichen (s. Abb.8, Struktur C).

3.1 Selektive Allylierung von CpZrCl_3 6; Synthese der Schlüssel- substanzen $\text{CpZr}(\text{allyl})_3$ 22, $(\text{CpZr}(\text{allyl})_2 \text{Cl})$ 23), $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ 21

Als Ausgangspunkt unserer Synthesefolge wählten wir wiederum das CpZrCl_3 6. Erste Versuche zur Koordination einer Butadien-Einheit am Zr-Atom scheiterten allerdings an der ausgeprägten

Reaktionsträgheit dieses Trihalogenids gegenüber den dafür benötigten Reduktionsagenzien. So versagen beim polymeren CpZrCl_3 beispielsweise die bei der Reduktion von COT-(IVB)-Metall^{40,41} bzw. (IVB)-Metallocenhalogeniden^{15c,42,43,44} so erfolgreich verwandten Systeme Li(Na)/Butadien bzw. "Magnesium-Butadien"⁴⁵ (s. Schema 5). Sie zeigen entweder keine Reaktion (bei tiefer Temperatur) oder bilden äußerst komplizierte, nicht näher identifizierte, anscheinend polymere Produktgemische (bei Raumtemperatur).*

Schema 5



Unser Synthesekonzept sah deshalb zunächst die selektive Einführung einer Allylgruppierung in die Koordinationsphäre des Metalls vor. Dies sollte durch nucleophile Substitution eines Halogenatoms in CpZrCl_3 6 mit entsprechenden Grignardreagenzien erreicht werden. Abgesehen von den oben angeführten, möglichen Auswirkungen auf die Komplexgeometrie des CpZr-Systems, erhofften wir uns von diesem Schritt eine Umgehung der geschilderten Schwierigkeiten bei der Koordination eines Butadien-Liganden. Eine nachfolgende Reduktion des zu synthetisierenden CpZr(allyl)Cl_2 21 unter gleichzeitiger Anbringung der Dien-Einheit erschlosse einen neuen, bequemen und umfassenden Zugang zu den bisher unbekannten $\text{CpZr(II)(allyl)(dien)}$ -Komplexen.**

*Das von de Liefde Meijer und Teuben⁴⁶ für die Reduktion von Cp^*MCl_3 (M=IVB-Metall) mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzte Na/Hg-System haben wir nicht untersucht.

**Der einzige in der Literatur bisher beschriebene, gleichgeartete Komplex eines IVB-Metalls mit unsubstituiertem Cp-Liganden ist CpTi(crotyl) (butadien), 1975 von de Liefde Meijer et al.⁴⁷ synthetisiert.

Zudem böte diese Vorgehensweise grundsätzlich ausgezeichnete Voraussetzungen zur gezielten Darstellung unterschiedlicher chiraler CpZr-Systeme. Die von uns in Aussicht genommene sequentielle Einführung der beiden 4-Elektronen-Liganden in die Koordinationsphäre des Metalls würde die Kombination verschieden substituierter Allyl- bzw. Butadien-Einheiten ermöglichen und ließe damit eine aussagekräftige stereochemische Charakterisierung asymmetrischer, quadratisch-pyramidalen CpZr(allyl)(dien)-Komplexe zu.

Ein weiteres Syntheseeziel bestand darin, reaktive Alkyl- bzw. Arylgruppierungen durch nucleophile Substitution der verbleibenden Halogenatome in CpZr(allyl)Cl₂ 21 am Metallzentrum koordinativ zu binden. Hieraus ergäbe sich erstmals ein bequemer präparativer Zugang zu den bisher unbekannten CpZr(allyl)bis(alkyl)- bzw. bis(aryl)-Verbindungen.

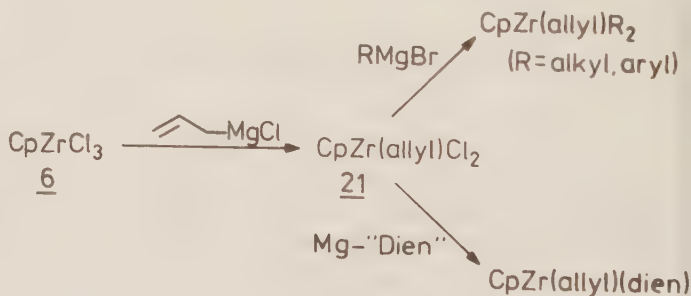
Schema 6

Synthesekonzept

für den Aufbau

eines quadratisch-pyramidalen

CpZr-Komplexsystems



Allyl-Verbindungen "früher" Übergangsmetalle sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben worden^{37,38,48}. Ihre Darstellung läßt sich zumeist durch Allylierung der Metallhalogenide mit den entsprechenden Grignardreagenzien erreichen.

Wir unternahmen deshalb den Versuch, in CpZrCl₃ 6 selektiv ein Chloratom durch die Allylgruppierung zu ersetzen. Dieses Vorhaben mißlang. Die Reaktionen von 6 mit äquimolaren Mengen Allylmagnesiumchlorid verliefen stets unter Bildung von Gemischen der drei möglichen

Substitutionsprodukte $\text{CpZr(allyl)}_n\text{Cl}_{3-n}$ (zudem waren sie noch durch vermutlich komplexe, nicht näher identifizierte Magnesium-addukte verunreinigt). Eine Auftrennung der Komponenten gelang uns nicht. Somit wurde eine erweiterte Reaktionssequenz zur Darstellung von 21 notwendig.

Sie sah vor, zunächst den "Umweg" über das bisher unbekannte CpZr(allyl)_3 22 zu gehen; hieran sollten sich selektive Substitutionen der Allyl-Liganden durch Halogenierung des entstandenen Komplexes anschließen.

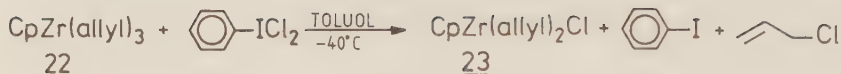
Die Umsetzung von 6 mit einem Überschuß (3.2 Äquivalente) Allylmagnesiumchlorid in Ether bei tiefer Temperatur führte zu 22. Nach Entfernung des Solvens, Pentanextraktion des Rückstandes und anschließender Filtration (alle Schritte unterhalb -30°C) fiel der Komplex nach Abkühlen des Filtrats auf -80°C in Form orangeroter Kristalle an (Ausbeute ca. 65 %). Die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, aber photostabile Substanz ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut, in aliphatischen mäßig löslich. 22 ist thermolabil. Oberhalb -20°C kann eine unspezifische Zersetzung beobachtet werden (Braunfärbung!).

Schema 7



Eine selektive Ablösung der Allyl-Liganden von 22 läßt sich prinzipiell mit Hilfe milder Chlorierungsreagenzien bewerkstelligen. So reagierte CpZr(allyl)_3 mit einer äquimolaren Menge Phenyljod-dichlorid bei -40°C in Toluol zum Monosubstitutionsprodukt $\text{CpZr(allyl)}_2\text{Cl}$ 23. Nach zwei Reinigungsschritten wurde 23 bei tiefer Temperatur als tiefgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, amorpher Festkörper isoliert (Ausbeute 73 %). Das in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut, in Pentan schlecht lösliche Produkt ist besonders in Substanz spürbar thermolabil. Oberhalb -30°C ist seine unspezifische Zersetzung anhand einsetzender Braunfärbung zu beobachten.

Schema 8



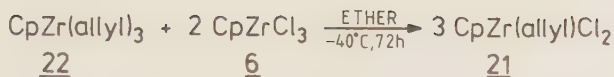
Grundsätzlich sollte auch CpZr(allyl)Cl_2 21 durch Umsetzung von 22 mit stöchiometrischen Mengen PhICl_2 auf diese Weise zugänglich sein. Eine Reihe von orientierenden Versuchen zeigte uns jedoch, daß die Selektivität der Reaktion unbefriedigend war. Das auf diesem Wege synthetisierte 21 war nicht frei von Beimischungen anderer Verbindungen der Serie $\text{CpZr(allyl)}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=0-3$). Zudem erwies sich die Abtrennung des entstandenen Jodbenzols als schwierig. Diese Verunreinigungen hätten die Reinigung der in der weiteren Synthesefolge noch darzustellenden, zum Teil thermolabilen Organometallkomplexe in beträchtlichem Maße erschwert. Wir waren daher gezwungen, alternative Darstellungsmethoden für 21 in Erwägung zu ziehen.

CpZr(allyl)_3 22 geht bereitwillig Halogen-Allyl-Austauschreaktionen ein. So reagiert 22 beispielsweise mit einer äquimolaren Menge Cp_2ZrCl_2 7 zu einer Mischung von $\text{CpZr(allyl)}_2\text{Cl}$ und $\text{Cp}_2\text{Zr(allyl)Cl}$ (NMR-spektroskopische Kontrolle).

Dieser Sachverhalt veranlaßte uns zu einer Überprüfung des chemischen Verhaltens von 22 gegenüber CpZrCl_3 6. Hierbei erwies sich die Komproportionierung entsprechender stöchiometrischer Mengen beider Zirkoniumverbindungen als ein elegantes Verfahren, um das gewünschte Produkt 21 mit der erforderlichen Reinheit, in großen Mengen und praktisch quantitativer Ausbeute zu synthetisieren. Die nachfolgende Optimierung der Synthesebedingungen ergab, daß wegen der Thermolabilität des Eduktes 22 eine niedrige Komproportionierungstemperatur (-40°C) und damit relativ lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden mußten. Nach 72 h Reaktionsdauer lag 21 in Form einer hellgelben Suspension in Ether vor.

Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet, da bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Suspension Hinweise auf die

Schema 9



Existenz eines komplexen Gleichgewichts zwischen der definierten, monomeren Substanz 21 (vermutlich stabilisiert durch Adduktbildung mit dem Solvens Diethylether) und anscheinend polymeren bzw. oligomeren Spezies gefunden werden.

Für die weiteren Syntheseschritte wurde daher die gekühlte (-40°C)* Suspension von 21 ohne weitere Reinigung und Charakterisierung eingesetzt.

3.2 Struktur und spektroskopische Eigenschaften von CpZr(allyl)_3 22 und $\text{CpZr(allyl)}_2\text{Cl}$ 23

Tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV) 22 zeigt im Protonenkernelnresonanzspektrum (Toluol- D_8 ; -63°C, s. Abb.9) ein AX_4 -Aufspaltungsmuster für die drei chemisch äquivalenten Allyl-Einheiten ($\delta=5.23$, m, 3H, H_{meso} ; 2.86, d, 12H, H_{syn} u. H_{anti}). Dazu wird noch die Cp-Resonanz ($\delta=5.13$, s, 5H) beobachtet. Zwischen 0°C und -80°C tritt im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) keine Veränderung des dynamischen Verhaltens der Allyl-Liganden auf. Im IR-Spektrum (Cyclohexan, komp. +7°C) von 22 werden dagegen charakteristische Banden bei 1595 cm^{-1} (für σ -Allyl) und 1535 cm^{-1} (für π -Allyl) gefunden. Aufgrund dieser IR- sowie der NMR-spektroskopischen Daten ist 22 nach Wilke⁵⁰ in die Kategorie der σ - und π -dynamischen Allylkomplexe einzuordnen.

Die an einem Einkristall von 22 bei tiefer Temperatur (-173°C) vorgenommene Röntgenstrukturanalyse gab Aufschluß über dessen Molekülstruktur im festen Zustand (s. Abb.10).

*Oberhalb -10°C zeigt 21 leichte Zersetzungserscheinungen.

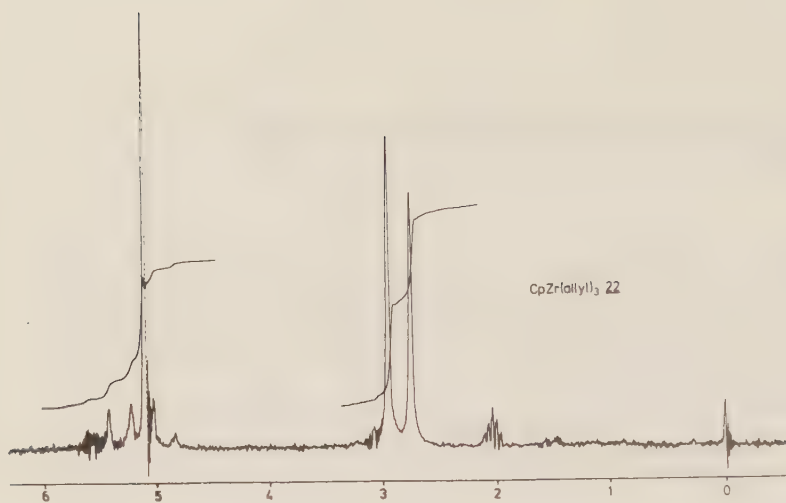


Abb.9 ^1H -NMR-Spektrum von **22** (60 MHz; Toluol- D_8 /TMS; -63°C)

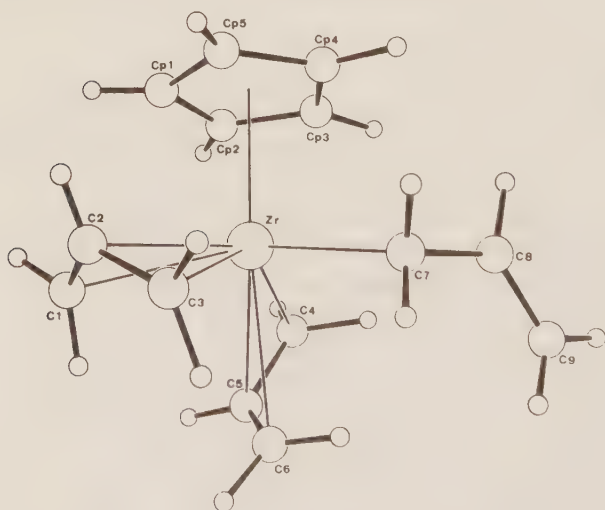


Abb.10 Struktur von **22** im Kristall

Die Molekülstruktur von 22 leitet sich von einem verzerrten Oktaeder ab und ist außerdem chiral. Im Mittelpunkt des Koordinationspolyeders befindet sich das Zr-Atom. Jeweils eine Koordinationsstelle der Struktur besetzen der Cp-Ring (Abstand Zr-Cp(Ringmitte) = 2.214 Å) sowie eine σ -gebundene Allylgruppierung. Zwei π -Allyl-Einheiten nehmen jeweils zwei Koordinationsstellen ein. Auffällig ist die (bei Übergangsmetallallylkomplexen allerdings durchaus nicht unübliche^{48c}) unsymmetrische Bindungsweise der π -Allyl-Liganden. So differieren die Bindungsabstände des Metallatoms zu den Allyltermini in einem Fall ($\text{Zr-C}_1 = 2.443(4)\text{Å}/\text{Zr-C}_3 = 2.624(3)\text{Å}$ um 0.18Å, im anderen ($\text{Zr-C}_4 = 2.406(3)\text{Å}/\text{Zr-C}_6 = 2.548(3)\text{Å}$ um 0.14Å. Die internen C-C-Bindungsabstände der einen Allylgruppierung sind unterschiedlich ($\text{C}_1\text{-C}_2 = 1.412(5)\text{Å}/\text{C}_2\text{-C}_3 = 1.373(6)\text{Å}$), wobei der $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Wert dem der Doppelbindung im σ -gebundenen Allyl-Liganden ($\text{C}_8\text{-C}_9 = 1.334(5)\text{Å}$) nahekommt. Auch die internen C-C-Bindungsabstände in der anderen π -Allyl-Einheit sind mit 1.388(5)Å ($\text{C}_4\text{-C}_5$) und 1.382(5)Å ($\text{C}_5\text{-C}_6$) recht kurz. Die C-C-C-Winkel beider zweizähligen Liganden sind mit 124.7(3)° und 123.8(3)° leicht aufgeweitet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumchlorid 23 (Toluol- D_8 ; -45°C, s. Abb.11) wird analog dem von 22,

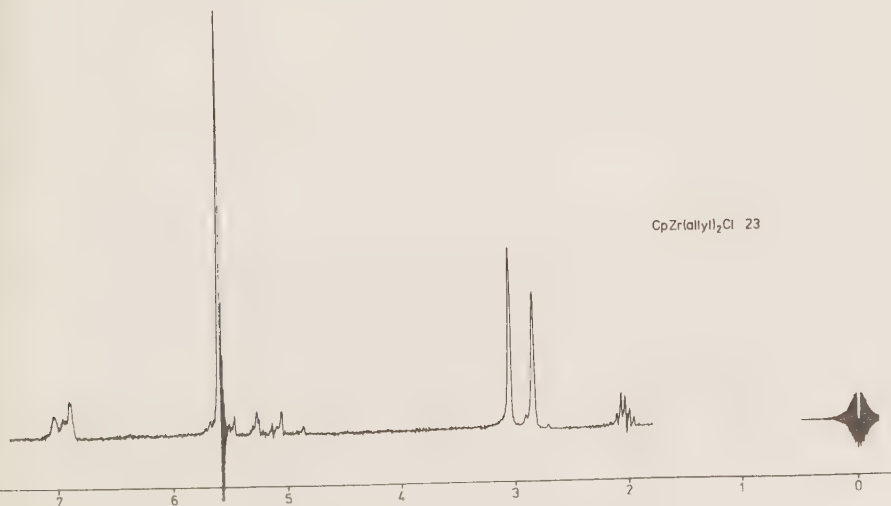


Abb.11 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 23 (60 MHz; Toluol- D_8 /TMS; -45°C)

das typische AX_4 -Aufspaltungsmuster der dynamischen Allyl-Einheiten gefunden. Sie absorbieren bei $\delta=5.27(m, 2H, H_{meso})$ und $3.02(d, 8H, H_{syn}$ u. $H_{anti})$; daneben entdeckt man das Resonanzsignal für den Cp-Liganden ($\delta=5.62, s, 5H$). Auch in diesem Fall läßt sich zwischen $-80^\circ C$ und $-20^\circ C$ keine Veränderung im Erscheinungsbild des Spektrums feststellen.

3.3 Alkylierung bzw. Arylierung von $CpZr(allyl)Cl_2$ sowie dessen Reaktion mit Magnesium-Dien-Verbindungen

Die Arylierung von 21 erfolgte bei $-60^\circ C$ in Ether mit zwei Äquivalenten p-Tolylmagnesiumbromid. Die nach der Aufarbeitung in geringer Ausbeute isolierte, cremefarbene, amorphe Substanz bestand laut 1H -NMR-Spektrum zu ca. 90 % aus $CpZr(allyl)(p-tolyl)_2$ 24, verunreinigt durch Verbindungen mit nicht identifizierter Struktur. Eine weitergehende Reinigung von 24 gelang nicht.

Die Umsetzung von 21 mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid führte zum $CpZr(allyl)(CH_3)_2$ 25. Nach Entfernung des Solvens, Pentanextraktion des Rückstands und anschließender Filtration (Durchführung dieser Operationen unterhalb $-30^\circ C$) kristallisierte der noch leicht verunreinigte Komplex beim Abkühlen des Filtrats auf $-80^\circ C$ aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte das luft-(pyrophor!) und feuchtigkeitsempfindliche Produkt in analysenreiner, gelbkristalliner Form gewonnen werden.

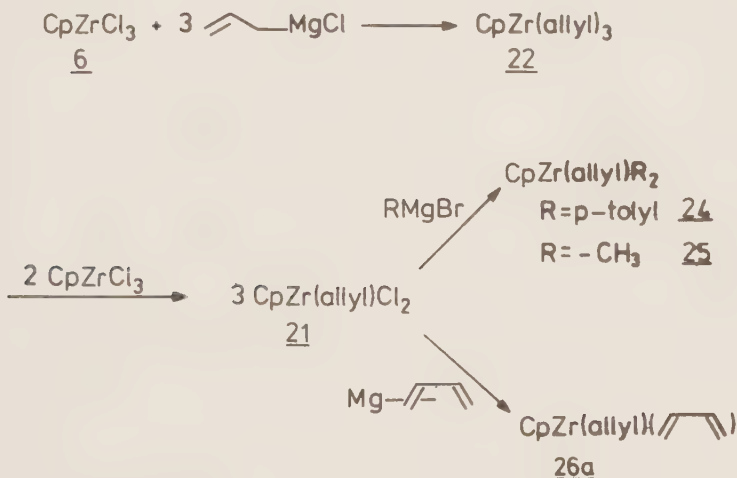
25 ist (besonders in Substanz*) thermolabil. Oberhalb $-30^\circ C$ setzt langsamer Zerfall unter Methanabspaltung ein. Die Löslichkeit in Toluol ist gut, in Pentan dagegen nur mäßig.

Eine Suspension von 21 in Ether reagierte auch unter Reduktion mit einem Moläquivalent "Butadien-Magnesium" (Temp.: $-40^\circ C$). Nach üblicher Aufarbeitung (Solvensentfernung im Vakuum, Pentanextraktion und Filtration) fiel $CpZr(allyl)(butadien)$ 26a beim

*Ein ähnliches Phänomen wurde für die Komplexe $Ti(CH_3)_4$ und $TiPh_4$ beschrieben⁴⁹.

langsamen, kontinuierlichen Abkühlen des Filtrats auf -80°C in Form rot-violetter Kristalle an. Die im Gegensatz zu 25 und 24 bei Raumtemperatur stabile Substanz ist sowohl in aromatischen als auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich (die Löslichkeit ist allerdings merklich temperaturabhängig!). 26a ist äußerst luft-(pyrophor!) und feuchtigkeitsempfindlich.

Schema 10



3.4 Struktur und spektroskopische Eigenschaften von CpZr(allyl)- (CH₃)₂ 25 und CpZr(allyl)(p-tolyl)₂ 24

Wie in Kap. 3 ausgeführt, ist bei CpZr(allyl)bis(alkyl)- bzw. bis(aryl)-Komplexen prinzipiell eine chirale, trigonal-bipyramidale oder eine achirale, quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung möglich (s. Abb.8). Im Falle des CpZr-Komplexes 25 konnten wir

anhand seiner ^1H -NMR- sowie NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren eine eindeutige Strukturzuordnung vornehmen. 25 besitzt danach in Lösung ein quadratisch-pyramidales Komplexgerüst. Die Alkylgruppen und der Allyl-Ligand besetzen formal jeweils zwei basale Positionen der Pyramide; die offenkettige π -Gruppierung zeigt dabei mit ihrem mittleren Kohlenstoffatom zur apikalen Cp-Einheit und öffnet sich zur Basis des quadratisch-pyramidalen Strukturgerüsts (in der Literatur als exo-Anordnung* gekennzeichnet, s. Abb.12).

Dem CpZr-Komplex 24, von dem wegen seiner nicht abzutrennenden Verunreinigungen nur das Protonenspektrum vorliegt, ordnen wir eine analoge Struktur zu.

Abb.12



Im folgenden soll die aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten getroffene Strukturzuordnung von 25 (bzw. 24) erläutert werden.

Im Protonenkernresonanzspektrum von 25 (s. Abb.13) weist der Allyl-Ligand unterhalb von 0°C (Toluol- D_8 ; 60 MHz) ein AMM'XX'-Spinsystem und damit π -statischen Charakter auf ($\delta=4.77$, 1H, H_{meso} ; 3.73, 2H, H_{syn} ; 2.56, 2H, H_{anti} ; Kopplungskonstanten: $^3\text{J}(\text{H}_{\text{syn}}/\text{H}_{\text{meso}}) = 8.4 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}_{\text{anti}}/\text{H}_{\text{meso}}) = 16.1 \text{ Hz}$). Erst oberhalb von 0°C (zunehmend schnellere Zersetzung der Substanz) zeigt diese

*Diese nicht mit der klassischen exo-endo-Nomenklatur an bicyclischen Systemen gleichzusetzende Bezeichnung der Stellung des zweizähligen Liganden in bezug auf den Cp-Ring haben wir von J.W. Faller u. R. Hoffmann^{67,69} übernommen, da sie sich in der Praxis als nützlich erwiesen hat.

Gruppierung dynamisches Verhalten, was an der Äquilibrierung der syn- und antiständigen Allyl-Protonen zu erkennen ist. Bei der Koaleszenztemperatur beträgt die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses $\Delta G_{O^\circ C}^\ddagger = 13.2$ kcal/mol. Das ^1H -NMR-Spektrum von 25 enthält zusätzlich noch zwei Singulets: Das eine ist den Cp-Protonen ($\delta=5.62$, 5H), das andere den beiden magnetisch äquivalenten (!) Methylgruppen zuzuordnen ($\delta=0.22$, 6H).

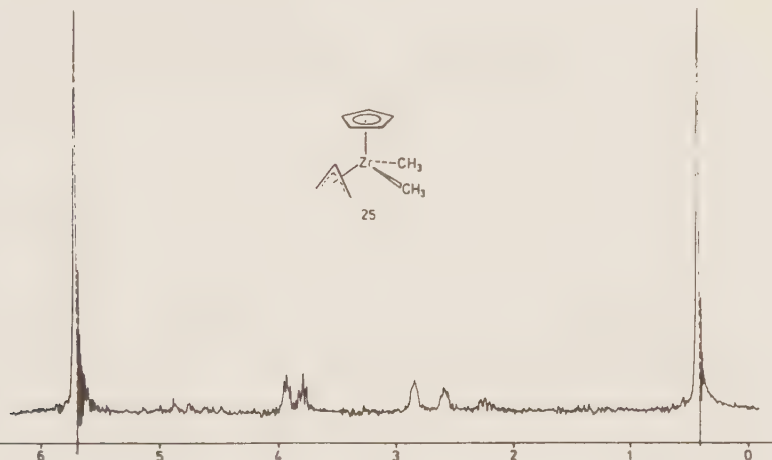


Abb.13 ^1H -NMR-Spektrum von 25 (60 MHz; Toluol- D_8 /Benzol; -65°C)

Aus diesen Daten geht zumindest hervor, daß 25 in Lösung kein chirales Strukturelement besitzt, da dieses für die Diastereotopie der CH_3 -Gruppen sorgen würde.

Eine weitergehende Strukturaufklärung gelang mit Hilfe der NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren.

Der Kern-Overhauser-Effekt wird seit längerer Zeit für die stereochemische Zuordnung von Atomen und Molekülgruppen verwendet^{5a,52}.

Er spricht sehr empfindlich auf die räumliche Distanz r zweier in einem Molekül befindlicher Kerne A und B an (der Effekt nimmt

proportional zum Faktor $1/r^6$ ab!). So führt eine Sättigung des Kerns A nur dann zu einer Intensitätssteigerung für das Resonanzsignal von Kern B, wenn ein geringer räumlicher Abstand beider Kerne voneinander wesentliche Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zuläßt.

Im Falle von 25 ließen sich anhand der NOE-Differenzspektren (aufgenommen bei -50°C ; Toluol- D_8) eindeutige Overhauser-Effekte zwischen dem meso-Proton der Allyl-Einheit und den Cp-Protonen nachweisen. Die räumliche Nachbarschaft dieser Wasserstoffe ist nur mit einer quadratisch-pyramidalen Komplexstruktur, bei dem die Allylgruppierung in bezug auf den Cp-Ring die exo-Anordnung einnimmt, zu erklären. Somit kommt 25 mit einiger Sicherheit die in Abb.12 wiedergegebene Struktur zu.*

Vom CpZr-Komplex 24 liegt nur das Protonenspektrum vor. Der Allyl-Ligand zeigt unterhalb von -15°C ein AMM'XX'-Spinsystem, also π -statischen Charakter ($\delta=5.25$, 1H, H_{meso} ; 3.85, 2H, H_{syn} ; 2.73, 2H, H_{anti} ; Kopplungskonstanten: $^3J(\text{H}_{\text{syn}}/\text{H}_{\text{meso}}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_{\text{anti}}/\text{H}_{\text{meso}}) = 16 \text{ Hz}$). Erhöhung der Meßtemperatur führt zur Linienverbreiterung der Allyl-Protonensignale; die Äquilibration der syn- und antiständigen Wasserstoffe ist erst bei $+35^\circ\text{C}$ (merkliche Zersetzungserscheinungen der Verbindung) zu beobachten. Bei der Koaleszenztemperatur beträgt die Aktivierungsbarriere für diese Allylauto-merisierung $\Delta G_{-15^\circ\text{C}}^\ddagger = 12.4 \text{ kcal/mol}$.

Das Cp-Singulett findet man bei $\delta=5.75$ (5H), die Resonanzsignale der identischen Arylgruppen bei $\delta=7.02$ (AA'BB'-System, 8H) und 2.17 (s, 6H, Aryl- CH_3). Die magnetische Äquivalenz der p-Tolylgruppen deutet auf eine achirale Komplexgeometrie hin. Wir schlagen folglich für 24 eine zu 25 analoge Struktur vor (s. Abb.12).

*Eine solche exo-Anordnung des offenkettigen, zweizähligen Liganden ist in der Literatur nicht sehr häufig beschrieben worden⁵¹.

3.5 Struktur und Charakterisierung von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a

$\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a besitzt sowohl in Lösung als auch im Kristall eine quadratisch-pyramidale Komplexstruktur mit endo-Anordnung der basalen, offenkettigen π -Liganden in bezug auf den apikalen Cp-Ring (s. Abb.14).



Abb.14

Quadratisch-pyramidale
Komplexstruktur von 26a

26a

Diese eindeutige Strukturzuordnung basiert auf den vorliegenden, umfangreichen NMR-spektroskopischen Daten (einschließlich NOE- ^1H -NMR-Spektren) sowie einer Röntgenstrukturanalyse von 26a.

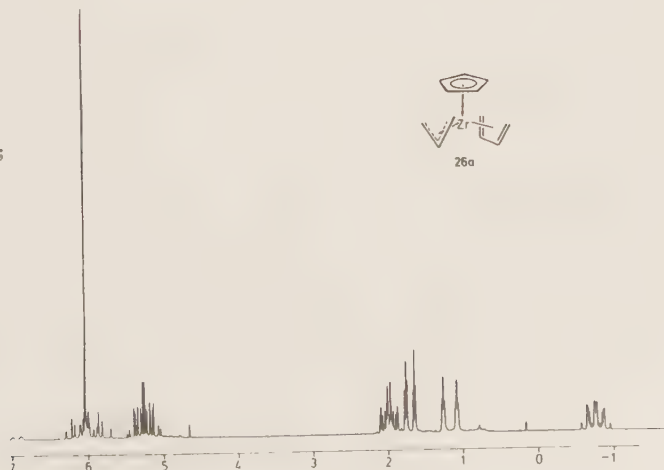
3.5.1 Struktur von 26a in Lösung

In Abb.15 ist das ^1H -NMR-Spektrum von 26a wiedergegeben (Toluol- D_8 ; $+35^\circ\text{C}$; 80 MHz).

Abb.15

^1H -NMR-Spektrum
von 26a

80 MHz; Toluol- D_8 ;
 35°C)



Man entdeckt das Cp-Singulett bei $\delta=6.04$ (5H) und die Absorptionen einer π -statischen Allyl-Einheit mit ihrem typischen AMM'XX'-Spinsystem ($\delta=6.05$, 1H, H_{meso} ; 1.81, 2H, H_{syn} ; 1.23, 2H, H_{anti}).

Das Kohlenstoffgerüst des Butadien-Liganden ist mit allen vier Zentren an das Metall gebunden. Dies läßt die deutliche Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzen des komplexierten gegenüber denen des unkomplexierten Diens erkennen ($\delta=2.15$, 2H, H_{syn} ; -0.67 , 2H, H_{anti} ; Ausnahme: H_{meso} : $\delta=5.34$, 2H). Die koordinierte Dien-Einheit liegt außerdem in der "s-cis"-Konformation vor. Dafür sprechen einmal die für (s-cis-1.3-Dien)metall-Komplexe typischen großen Differenzen der chemischen Verschiebung der syn-, anti- und meso-Wasserstoffe des komplexierten 1.3-Diens. Weiterhin kann die bei (s-cis-Butadien)zirconocen-Verbindungen ebenfalls in dieser Größenordnung (s. Tab.4) auftretende relativ große Kopplungskonstante der endständigen, geminalen Methylenprotonen ($^2J(\text{H,H}) = -7.6$ Hz) als Beleg angeführt werden.

Sehr empfindliche Parameter für die Dien-Konformation in Übergangsmetallkomplexen stellen nach R. Benn⁵³ die Größe der vicinalen Kopplungskonstante zwischen beiden meso-Protonen sowie das Vorzeichen der long-range-Kopplung zwischen syn- und entfernter liegendem meso-Proton dar. Im Falle von 26a unterstreichen beide Werte ($^3J(H_{\text{meso}}/H'_{\text{meso}}) = 8.7$ Hz, typische "cis"-Kopplung in η^3 -Allylkomplexen (!); $^4J(H_{\text{syn}}/H'_{\text{meso}}) = +2.0$ Hz) das Vorliegen einer cisoiden Ligandenkonformation.

Auch im ^{13}C -Spektrum von 26a resultiert aus der η^4 -Koordination der Dien-Einheit eine erhöhte Abschirmung seiner Kohlenstoffe gegenüber denen des unkomplexierten 1.3-Butadiens (s. Tab.5). Die $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstante der endständigen Dienkohlenstoffe (143/154 Hz) läßt im Vergleich zu (s-cis-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen einen geringfügig ausgeprägteren π -Charakter der Bindungen zwischen Metall und Dientermini erkennen^{15c}.

Die Kohlenstoffe der η^3 -Allyl-Einheit absorbieren bei $\delta=125.5$ (d, $C_{\text{int.}}$) und 56.9 (t, $C_{\text{term.}}$). Ihre Shiftlage ist gegenüber den entsprechenden, kaum vom Metall beeinflussten "olefinischen" Kohlenstoffen in η^1 -Allylgruppierungen signifikant hochfeldverschoben und spiegelt den π -Charakter des Liganden in 26a wieder⁶⁰.

Tabelle 4

Vergleich ausgewählter ^1H -NMR-Daten der Butadien-Liganden
einiger Übergangsmetallkomplexe

Verbindung	T ^{d)}	H _m ^{e)}	H _s ^{e)}	H _a ^{e)}	$^2J(\text{H}_s/\text{H}_a)^{\text{f)}$	Ref.
1.3-Butadien (unkompl.) ^{a)}	+25	6.26	5.05	5.16	1.7	54
CpZr(allyl)(butadien) ^{b)}	-4c	5.34	2.15	-0.67	-7.6	--g)
Cp ₂ Zr(cis-1.3-butadien) ^{b)}	-70	4.78	3.45	-0.69	-10.0	43a
Cp ₂ Zr(trans-1.3-butadien) ^{b)}	+38	2.90	3.22	1.22	-4.0	43a
COTZr(cis-1.3-butadien) ^{b)}	+30	4.31	2.60	0.45	10.5	53
(CO) ₃ Fe(cis-1.3-butadien) ^{a)}	+30	5.37	1.90	0.22	2.4	55a
CpRh(cis-1.3-butadien) ^{c)}	+25	4.92	2.45	0.34	--	55b

a) Solvens = C₆D₆; b) Solvens = C₇D₈; c) Solvens = CDCl₃;

d) Temperatur in °C; e) chem. Verschiebung in ppm, δ -Skala rel. TMS;

f) Kopplungskonstanten $^2J(\text{H}_{\text{syn}}/\text{H}_{\text{anti}})$ in Hz; g) diese Arbeit

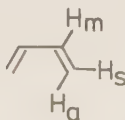
Tabelle 5

Übersicht ausgewählter ^{13}C -NMR-Daten der Butadien-Liganden
einiger Übergangsmetallkomplexe

Verbindung	C _{int.} ^{a)}	C _{term.}	$^1J(\text{C},\text{H})^{\text{b)}$	Ref.
1.3-Butadien (unkompl.)	138.1	117.7	158	56
CpZr(allyl)(butadien)	112.6	45.8	143/154	--c)
Cp ₂ Zr(cis-1.3-butadien)	112.0	49.0	144	15c
Cp ₂ Zr(cis-2.3-diphenyl-1.3-but.)	144.3	63.5	138	15c
dmpeZr(cis-butadien) ₂	105.6	39.1	146	57
(CO) ₃ Fe(cis-butadien)	85.5	40.5	156/161	58
Mo(cis-butadien) ₃	102.2	41.4	155	59

Solvens = C₆D₆; Meßtemp. = 30°C; a) chem. Verschiebung in ppm, rel.

TMS; b) in Hz; c) diese Arbeit



Aus der Interpretation der vorliegenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten konnte jedoch ein wesentliches Strukturproblem von 26a (in Lösung) nicht gelöst werden: Die realitve Anordnung der drei π -Liganden zueinander. Erst bei -40°C in Toluol- D_8 aufgenommene NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren führten zur Klärung des Sachverhalts. Sie sind in Abb.16 wiedergegeben.

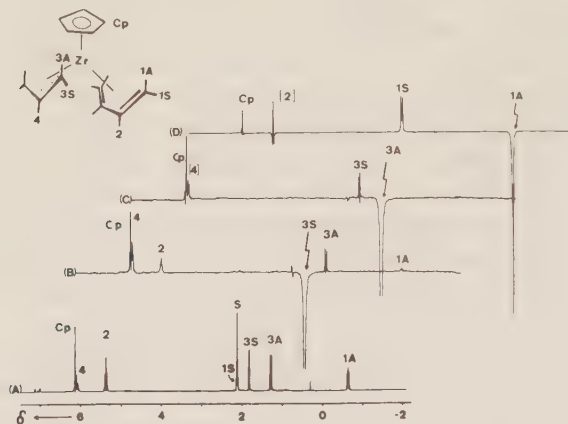


Abb.16 NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren (400 MHz; Toluol- D_8 ; -40°C) von 26a

A zeigt das normale 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 26a (-40°C , Toluol- D_8). Die NOE-Spektren sind als "staggered plot" nach rechts versetzt.

Die Differenzspektren erhält man durch Subtraktion eines freien Induktionsabfalls, aufgenommen nach Sättigung einer Resonanz, von einem normalen freien Induktionsabfall ohne Sättigung. Diese Aufnahmetechnik führt zu negativen Signalen für diejenigen Protonen, die gesättigt wurden, und zu positiven für diejenigen, mit denen seitens des gesättigten Protons Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum besteht. Folglich zeigen in den Spektren B – D gesättigte Protonen Emissionssignale und selektiv Protonen, die diesen räumlich benachbart sind, Absorptionssignale. Die Intensitäten der Signale aller anderen Protonen mitteln sich zu Null^{5a,52}.

In Spektrum D ist die Resonanz der antiständigen Protonen (H1A, Bezeichnung s. Abb.16) des Butadien-Liganden gesättigt worden. Einen deutlichen Overhauser-Effekt zeigen die Protonen des Cp-Ringes (und zusätzlich H1S bzw. H2, die zwangsläufig zu H1A benachbart sind). Der gleiche Effekt (Verstärkung der Cp-Resonanz) tritt bei Einstrahlung auf die Resonanz der antiständigen Allyl-Methylenwasserstoffe auf (Spektrum C). In Spektrum B bewirkt die Sättigung der Resonanz der syn-Allyl-Wasserstoffe (H3S) eine Signalverstärkung für die meso-Protonen des komplexierten 1,3-Diens (H2).

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die räumliche Nähe der anti-Wasserstoffe beider offenkettigen π -Liganden zu den Cp-Ringprotonen ist nur mit einer gleichsinnigen endo-Anordnung dieser Einheiten in bezug auf den Cp-Liganden zu vereinbaren. Die relative Neigung ihrer Ligandenebenen (definiert durch ihre Kohlenstoffgerüste) führt zur Annäherung ihrer internen C-Atome, womit die geringe räumliche Distanz zwischen den (zudem wahrscheinlich "ekliptisch" stehenden) syn-Allyl-Protonen (H3S) und den meso-Dien-Protonen zu erklären ist.

3.5.2 Struktur von 26a im Kristall

Die aus der Interpretation der NMR-Daten hervorgegangenen Strukturcharakteristika von 26a in Lösung sind auch im Kristall anzutreffen. Dies ist das Ergebnis der an einem Einkristall von 26a (gezüchtet in toluolischer Lösung bei -20°C) durchgeführten Röntgenstrukturanalyse.

Die Molekülstruktur von 26a (s. Abb.17) leitet sich einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ab. Im Zentrum des Koordinationspolyeders befindet sich das Zirkoniumatom, die apikale Position wird vom Cp-Liganden eingenommen ($\text{Zr-C(Cp)} = 2.512(7)\text{\AA}$), während der η^3 -Allyl- und der η^4 -Butadien-Ligand jeweils formal zwei basale Positionen besetzen. Bedingt durch die cisoide

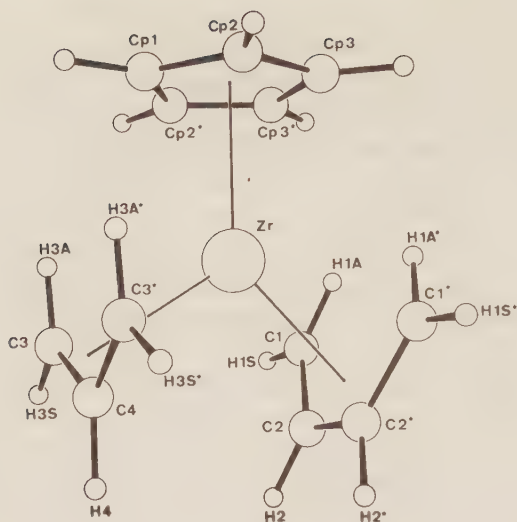


Abb.17 Struktur von 26a im Kristall

Konformation der Dien-Einheit besitzt der Komplex im Kristall C_s -Symmetrie. Die Normalen zu den planaren Kohlenstoffgerüsten der drei π -Liganden liegen in der Spiegelebene. Beide offenkettigen π -Liganden öffnen sich in Richtung auf den apikalen Cp-Ring, eine für Komplexverbindungen dieses Strukturtyps sehr häufig beobachtete Anordnung⁶¹. Dabei kommen sich die Protonen an C2 des Diens und in der syn-Position an C3 der Allyl-Einheit räumlich sehr nahe; sie stehen bezüglich des Vektors C2, C3 nahezu "eclipsed". Die Bindungsparameter der (η^3 -Allyl)Zr-Einheit ($Zr-C_{term.} = 2.443(7)\text{\AA}$; $Zr-C_{int.} = 2.446(7)\text{\AA}$; $C_{term.}-C_{int.} = 1.440(8)\text{\AA}$; $C-C-C$ -Winkel $= 119.9(9)^\circ$) bieten keine Überraschung, sie sind mit denen anderer IVB-Metallkomplexe mit π -gebundener Allylgruppierung vergleichbar^{51d,62}. Die Bindungsabstände innerhalb der (s-cis-1.3-Dien)Zr-Einheit unterscheiden sich erwartungsgemäß von denen elektro-reicher "später" Übergangsmetalle. Während letztere zum Ausgleich aller C-C-Bindungslängen im komplexierten Dien sowie zu annähernd gleichen Abständen des Dien-Systems zum Metallatom (starke

π -Wechselwirkung mit $C_{int.}$) tendieren^{39a}, zeichnen sich s-cis-1.3-Dien-Komplexe der "frühen" Übergangsmetalle durch ihren deutlichen "Metallacyclopentencharakter" aus^{15c,63}. Aufweitung der terminalen und Verkürzung der zentralen C-C-Bindungen im komplexierten Dien-Liganden sowie verminderte π -Wechselwirkung mit den zentralen Dien-Kohlenstoffen (Verlängerung des Abstands $Zr-C_{int.}$) sind Ausdruck dieser veränderten, sich einer mesomeren σ^2, π -Grenzform annähernden Bindungssituation. Der Zirkoniumkomplex 26a stellt in diesem Zusammenhang zwar keine prinzipielle Ausnahme dar, jedoch ist sein partieller σ -Komplexcharakter mit gefundenen Bindungsabständen von 1.384(7)Å ($C_{term.}-C_{int.}$), 1.358(8)Å ($C_{int.}-C'_{int.}$), 2.360(5)Å ($Zr-C_{term.}$) und 2.463 Å ($Zr-C_{int.}$) geringer ausgeprägt. Tab.6 gibt einen vergleichenden Überblick über die interessierenden Bindungsabstände in (s-cis-1.3-Dien)metall-Verbindungen.

Tabelle 6

Vergleich ausgewählter Bindungsparameter der (s-cis-1.3-Dien)-metall-Einheit einiger Übergangsmetallkomplexe

<u>Verbindung</u>	<u>$M-C_t^{b)}$</u>	<u>$M-C_i^{c)}$</u>	<u>$C_i-C'_i$</u>	<u>$C_t-C'_t$</u>	<u>Ref.</u>
1.3-Butadien (unkompl.)	--	--	1.467	1.343	64
$CpZr(allyl)(butadien)$	2.360 ^{a)}	2.463	1.358	1.384	-- ^{d)}
$Cp_2Zr(2.3-dimethylbut.)$	2.300	2.597	1.398	1.451	15c
$Cp_2Zr(2.3-diphenylbut.)$	2.289	2.714	1.392	1.473	15c
$Hf(dmpe)(butadien)_2$	2.368	2.400	1.383	1.437	44
$Fe(CO)_3(butadien)$	2.140	2.060	1.450	1.460	65
$RhCl(butadien)_2$	2.210	2.150	1.450	1.380	61a
$Mn(P(OMe)_3)(butadien)_2$	2.137	2.070	1.408	1.408	61c

a) in Å; b) terminales C-Atom; c) internes C-Atom; d) diese Arbeit

3.6 Isomerisierungsreaktionen des CpZr(allyl)(butadien) 26a

Beim Heraufsetzen der Meßtemperatur wird im Protonenspektrum (60 MHz) von 26a ein fluktuierendes Verhalten des Allyl-Liganden, das zur Äquilibrierung syn- und antiständiger Protonen führt, beobachtet. Für die Koaleszenztemperatur des Übergangs des AMM'XX'- in ein AX₄-Spinsystem schätzen wir die Aktivierungsbarriere dieser Allylautomerisierung zu $\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19.1 \text{ kcal/mol}$ ab.

Eine weitere Isomerisierungsreaktion von 26a wird beim Belichten beobachtet. Die Photolyse (HPK 125, Pyrex-Filter) bei tiefer Temperatur (-40°C) in Pentan liefert praktisch quantitativ das Strukturisomere 26b. Die Substanz wurde nach Kristallisation (-80°C, Pentan) in 80 %iger Ausbeute isoliert.

Die Komplexstruktur von 26b in Lösung konnte mit Hilfe seiner ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie der Kern-Overhauser-¹H-NMR-Differenzspektroskopie weitgehend aufgeklärt werden.

Aus dem ¹H-NMR-Datenvergleich 26a/26b (s. Tab.7) geht hervor, daß auch in 26b neben der Cp-Einheit ein Allyl-(π -statisch, AMM'XX'-Spinsystem) und ein Butadien-Ligand vorliegen. Auffallend im Vergleich zu 26a ist allerdings die merkliche Hochfeldverschiebung der Cp-Resonanz. Gleiches gilt für die anti-Protonen der Dien-Einheit, während ihre meso-Protonen und auch die anti-Protonen der Allyl-Einheit nur geringfügig stärker abgeschirmt sind als die entsprechenden in 26a. Dagegen erfahren die syn-Wasserstoffe beider offenkettigen π -Liganden den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine deutliche, bis zu 1.5 ppm ausmachende Tieffeldverschiebung.

Die cisoid Konformation der η^4 -Dien-Einheit in 26b wird auch in diesem Fall durch entsprechende spektrale Parameter belegt (s. Diskussion für 26a im vorhergehenden Kapitel). Sie bedingt die C_s-Symmetrie der Substanz in Lösung.

Das Symmetrieelement in 26b sorgt (analog zu 26a) für die Äquivalenz der terminalen Allyl- als auch der terminalen Dien-Kohlenstoffe (sowie der beiden zentralen Dien-C-Atome) im ¹³C-NMR-Spektrum. Im Vergleich mit den Daten von 26a (s. Tab.7)

fällt die Hochfeldverschiebung der Cp- und der internen Dien-Kohlenstoffresonanzen auf. Die $^1J(C,H)$ -Kopplungskonstante der Dientermini ist dagegen kaum verändert.

Tabelle 7

Vergleich der NMR-Daten der Strukturisomeren 26a und 26b

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C)			$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; Meßtemp. $T = +37^\circ\text{C}$ für <u>26a</u> , -40°C für <u>26b</u>)			
	<u>26a</u>	<u>26b</u>		<u>26a</u>	<u>26b</u>	
Cp	6.04 ^{a)}	4.62		Cp	108.8 ^{a)}	100.2
H3A	1.23	0.94	ALLYL- LIGAND	C3	56.9	55.6
H3S	1.81	3.26				
H4	6.05	6.08		C4	125.5	117.2
H1A	-0.67	-1.57	DIEN- LIGAND	C1	45.8	48.4
H1S	2.15	3.62				
H2	5.34	5.12		C2	112.6	99.9
$^2J(\text{H1A}/\text{H1S})^{\text{b)}$	-7.6	-7.4		$^1J(\text{C1},\text{H})^{\text{b)}$	143/154	142/158
$^3J(\text{H2}/\text{H2}')$	8.7	9.0				
$^4J(\text{H1S}/\text{H2}')$	2.0	1.4				

a) chem. Verschiebung in ppm, relativ Toluol- D_8 ;

b) Kopplungskonstanten in Hz

Nach den aus der Interpretation der NMR-Spektren gewonnenen Erkenntnissen kann der Strukturunterschied zwischen 26a und 26b nur in der relativen Anordnung der drei π -Liganden zueinander liegen. Wiederum führten bei -40°C in Toluol- D_8 aufgenommene NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren zur Klärung des Sachverhalts (s. Abb.18).

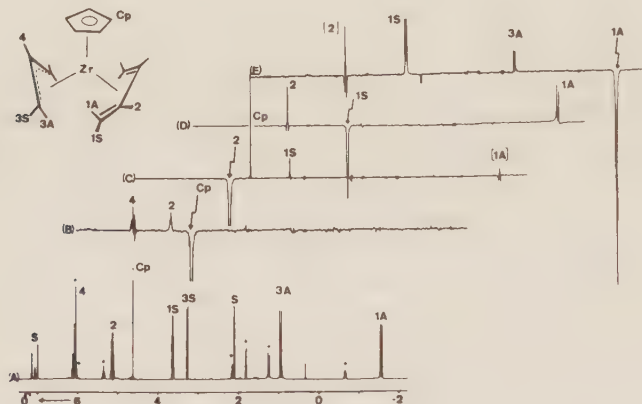


Abb.18 NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren (400 MHz; Toluol- D_8 ; -40°C) von 26b

An der Aussagekraft der Methode kann angesichts der Kongruenz der Resultate aus NOE-Spektren und Röntgenstrukturanalyse im Falle von 26a kaum gezweifelt werden.

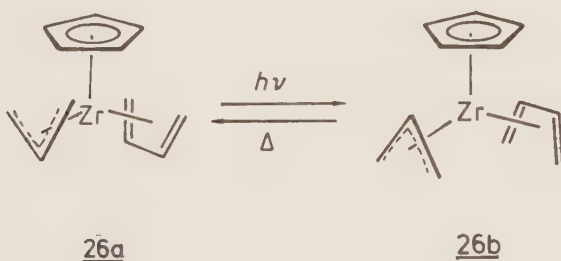
A zeigt das normale 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 26b. Die mit einem Sternchen versehenen Signale stammen vom Strukturisomeren 26a. Die NOE-Spektren B - E sind wiederum nach rechts versetzt aufgetragen.

In Spektrum B wurde die Cp-Resonanz von 26b gesättigt. Positive Signale (und damit räumliche Nähe zum Cp-Ring) sind nur für das meso-Allyl-Proton (H4, Bezeichnung s. Abb.18) sowie die meso-Protonen des Butadien-Liganden (H2) zu beobachten. Umgekehrt bewirkt die Sättigung der meso-Protonen des Diälen (H2, Spektrum C) Signalverstärkung für die Cp-Protonen (und zusätzlich für die

syn- und anti-Protonen H1A/H1S, die zwangsläufig zu H2 benachbart sind). Spektrum E ist zu entnehmen, daß auch die anti-Wasserstoffe beider zweizähligen Liganden nah beieinander gelegen sind.

Anhand dieser "Nachbarschaftsbeziehungen" kann die stereochemische Zuordnung der drei Liganden vorgenommen werden: Im Gegensatz zu 26a öffnen sich im Photoisomeren 26b die beiden offenkettigen π -Liganden zur Basis des quadratisch-pyramidalen Strukturgerüsts. Die räumliche Nähe der anti-Wasserstoffe beider Liganden läßt zudem vermuten, daß deren Ebenen, die durch ihre planaren Kohlenstoffgerüste definiert sind, nicht senkrecht zur Basisfläche der Pyramide stehen, sondern leicht schiefwinklig mit Annäherung der Ligandentermini ausgerichtet sind.

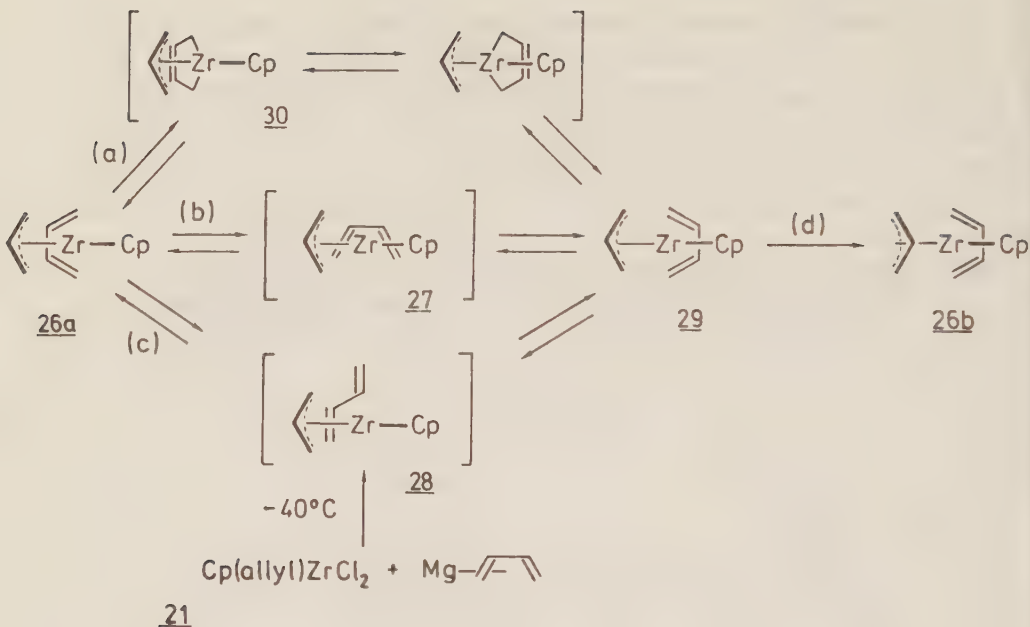
Abb.19



26b ist in Lösung thermolabil. Bei Temperaturen oberhalb -20°C lagert es sich langsam, oberhalb 0°C rasch und quantitativ in das Isomere 26a um. Die Umlagerung gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie $\Delta G_{10^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 22.1 \text{ kcal/mol}$.

Der Ablauf der intramolekularen Isomerisierung 26a $\longrightarrow$ 26b kann nach den für $(\eta^4\text{-Dien})\text{metall-Komplexen}$ bekannten Umlagerungsmechanismen^{15c,40,41,53,63,66}, auf drei formal verschiedenen Wegen erfolgen. Sie sind in Schema 11 skizziert.

Während in b) eine einfache Rotation der Dien-Einheit angenommen wird, muß in a) das CpZr(allyl) -Fragment die koordinierte Dienfläche wechseln (Ringinversionsmechanismus). In c) wird dagegen

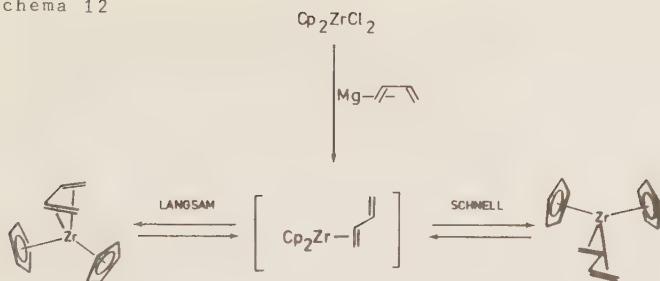


Schema 11

ein echtes Zwischenprodukt auf dem Weg zu 29 durchlaufen. Allen drei Umlagerungstypen gemeinsam ist der letzte Schritt der Isomerisierung, eine Allylumlagerung, die zum beobachteten Endprodukt führt.

Nach dem vorliegenden experimentellen Material war zwischen diesen drei Isomerisierungswegen nicht mit Sicherheit zu unterscheiden. Erker et al.^{42a} konnten jedoch kürzlich zeigen, daß sich beim verwandten (Butadien)zirconocen-System die dem erwarteten (η^2 -Butadien)zirconium-Intermediat 28 des Umlagerungstyps C entsprechende Spezies auf unabhängigem Wege generieren läßt (s. Schema 12). 28 sollte demzufolge als kurzlebiges Zwischenprodukt der Reaktion von CpZr(allyl)Cl_2 21 mit "Butadien-Magnesium" auftreten.

Schema 12



Generierung des $(\eta^2\text{-Butadien})\text{zirconocen}$ -Intermediats der cis/trans-Isomerisierung beim (Butadien)zirconocen-System auf unabhängigen Wege

In der Tat stellten wir bei der thermisch induzierten Umsetzung beider Komponenten unter kinetischer Kontrolle eine Reaktionsverzweigung fest. Bei hinreichend tiefer Temperatur (-40°C)* wurde jetzt auch in der Dunkelreaktion das exo-Isomere 26b im Gemisch mit 26a (Verhältnis 55/45) vorgefunden.

An dieser Stelle sei allerdings noch auf einen Aspekt hingewiesen, der bei den obigen Mechanismusbetrachtungen nicht völlig außer Acht gelassen werden sollte: Die Gibb'schen Aktivierungsenergien für die Isomerisierung 26b $\rightarrow$ 26a ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 22.1 \text{ kcal/mol}$) und die degensierte Allylumlagerung in 26a ($\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19.1 \text{ kcal/mol}$) liegen in der gleichen Größenordnung. Eine Reihenfolge der einzelnen Schritte in Schema 11 ist konsequenterweise nicht mit Sicherheit festzulegen, da nicht auszuschließen ist, daß den einzelnen Reaktionswegen eine Konformationsänderung des Allyl-Liganden vorgelagert ist.**

Auf eine Diskussion der für die vorgefundene, unterschiedliche thermodynamische Stabilität der beiden Isomeren 26a und 26b ausschlaggebenden Faktoren muß zu diesem Zeitpunkt verzichtet werden, da sie höchstens spekulativen Charakter haben könnte. Allerdings sei auf die ähnliche Problematik des $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{allyl})$ -Systems verwiesen, bei dem zur Erklärung der Gleichgewichtslagen substituierter

*Bei dieser Temperatur spielt die thermisch induzierte Rückumlagerung von 26b nach 26a noch keine Rolle.

**Hinweise auf entsprechende syn-anti-Konformere von $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{butadien})$ 29, 29' wurden trotz intensiver Suche in den Protonenspektren nicht gefunden.

und unsubstituierter exo- und endo-Isomere sowohl elektronische als auch sterische Effekte (teilweise widersprüchlich!) angeführt worden sind⁶⁷. So scheint lediglich festzustehen, daß ein Substituent am zentralen Allyl-Kohlenstoff wegen auftretender sterischer Wechselwirkungen mit dem Cp-Ring die Bevorzugung der endo-Form bewirkt.

26a und 26b zeigen gegenüber organischen Substraten eine unterschiedliche Reaktivität. Zwar reagieren beide (wenn auch verschiedenen schnell!) schon bei tiefer Temperatur mit CO und Carbonylverbindungen; nur das weniger stabile exo-Konformere 26b kann jedoch mit Ethylen und 2-Butin zur Reaktion gebracht werden. Die Isolierung und Charakterisierung der zum Teil sehr thermolabilen organometallischen Reaktionsprodukte erwies sich allerdings wegen der mangelnden Selektivität der Umsetzungen (Bildung komplexer Produktgemische) und gleichzeitiger Entstehung vermutlich oligomerer bzw. polymerer Spezies als äußerst schwierig und wurde schließlich aufgegeben.

4. Darstellung und Charakterisierung zentrochiraler quadratisch-pyramidalen CpZr(allyl)(dien)-Komplexe

CpZr(allyl)(butadien) 26a besitzt eine Spiegelebene, die durch den Mittelpunkt des quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders (Zr-Atom) verläuft und die drei koordinierten Liganden in spiegelbildliche Hälften teilt. Die Verbindung ist folglich achiral (gleiches gilt für das exo-Isomere 26b!).

Bei Einführung eines Substituenten an ein terminales C-Atom der Allyl-Einheit oder an einen Kohlenstoff des Dien-Liganden geht dieses Symmetrieelement verloren; es resultiert eine chirale Komplexgeometrie^{3,77} (s. Abb.20).

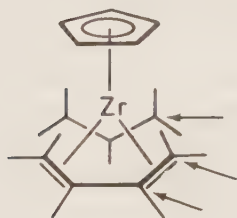
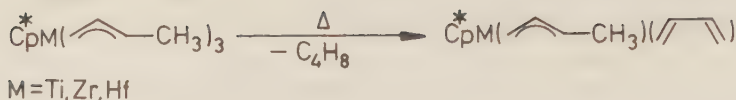


Abb.20 Bei Einführung von Substituenten an die gekennzeichneten Positionen der Komplexstruktur von 26a resultiert eine chirale Molekülgeometrie

Die Synthese eines CpTi(II)-Komplexes mit entsprechender Substitution der Allyl-Einheit gelang 1975 de Liefde Meijer et al.⁴⁷ (CpTi(1-methylallyl)(butadien) 31). Nachfolgende Versuche dieser Arbeitsgruppen, die analogen Verbindungen von Zirkonium und Hafnium darzustellen, scheiterten allerdings. Erst der Ersatz des unsubstituierten Cp-Liganden durch die (stabilisierende) (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-Einheit (=Cp*) ermöglichte es wiederum de Liefde Meijer et al.^{46,68} Cp*M(1-methylallyl)(butadien)-Komplexe sämtlicher IVB-Elemente zu synthetisieren.

Ihre Darstellung erfolgte (wie die von 31) einheitlich nach dem gleichen Prinzip: Nämlich durch die thermisch induzierte Buten-Abspaltung aus den entsprechenden Cp*M(1-methylallyl)₃-Verbindungen (M=Ti, Zr, Hf) (s. Schema 13).

Schema 13



Diesem Prozeß liegt die Umwandlung einer 1-Alkyl-substituierten η^3 -Allylgruppierung in einen η^4 -Dien-Liganden durch intramolekulare Wasserstoffabstraktion zugrunde, die Variante einer bei Übergangsmetallen sehr häufig beobachteten Reaktion^{51c,61d,69,71}.

De Liefde Meijer konnte zeigen, daß sie bei geeigneten Verbindungen der "frühen" Übergangsmetalle besonders leicht erfolgt.

Das Synthesepotential der Reaktion ist jedoch sehr eng begrenzt. Ihr Ablauf setzt das Vorhandensein 1-Alkyl-substituierter Allyl-Einheiten unabdingbar voraus und sie führt im Endergebnis nur zu (1-Alkylallyl)(dien)-Komplexen mit bestimmten, stets voneinander abhängigen Ligandenkombinationen.

Unser Bestreben mußte es sein, einen allgemeineren und umfassenderen Zugang zu den bisher unbekannten chiralen CpZr-Systemen mit quadratisch-pyramidalem Strukturgerüst zu erschließen; er sollte die Synthese aller in Abb.20 skizzierten Komplexe mit dem erforderlichen Substitutionsmuster (also auch der mit spezifisch substituierten Dien-Liganden!) zulassen.

Wir glaubten, daß die von uns beim Stammsystem CpZr(allyl)(butadien)^{26a} erstmals angewandte, sequentielle (dadurch voneinander unabhängige) Einführung der beiden zweizähligen Liganden beste Voraussetzungen bot, dieses Synthesziel zu verwirklichen. In unsere Überlegungen miteinbezogen war die Überprüfung einer möglichen Übertragung der de Liefde Meijer-Synthesemethode auf das CpZr-System in den dafür geeigneten, speziellen Fällen.

Wir beabsichtigten, in der folgenden Weise vorzugehen: Nach den Beobachtungen am Stammsystem ^{26a} sollte die selektive Koordination von terminal substituierten Allyl-Einheiten durch Komproportionierung von Tris(1-Alkylallyl)metall-Komplexen mit entsprechenden stöchiometrischen Mengen an CpZrCl₃ ⁶ zu erreichen sein; nachfolgende Reduktion mit "Magnesium-Butadien" ergäbe chirale Zr(II)-Verbindungen.

Parallel zu diesen Versuchen war geplant, die Anwendbarkeit der oben beschriebenen de Liefde Meijer-Synthesemethode auf die Synthese des CpZr-Systems zu überprüfen.

Die Anbringung substituierter 1,3-Butadien-Liganden sollte durch Reduktion von CpZr(allyl)Cl₂ 21 mit geeignet substituierten Magnesiumreagenzien möglich sein.

Die experimentelle Realisierung dieses Synthesekonzepts würde prinzipiell die Möglichkeit eröffnen, eine Serie von Komplexverbindungen mit Metallchiralität darzustellen, deren strukturelle Zusammensetzung sich vom Grundsystem 26a ableitet.

Wir haben dies an zwei Beispielen, dem CpZr(1-methylallyl)-(butadien) 32a und CpZr(allyl)(isopren) 33a untersucht.

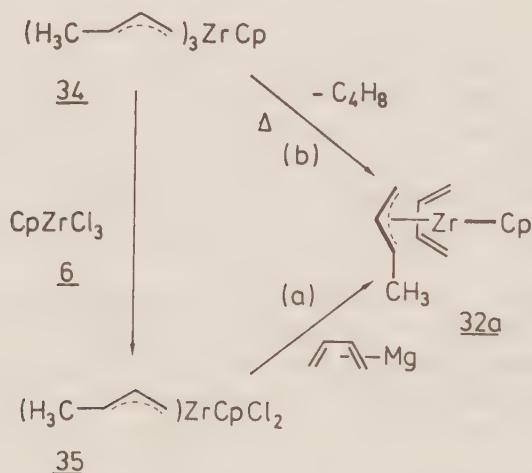
4.1 Die Synthese zentrochiraler CpZr(allyl)(dien)-Komplexe

Die Umsetzung von CpZrCl₃ 6 mit 3 Äquivalenten Crotylmagnesiumchlorid in Ether bei tiefer Temperatur lieferte CpZr(1-methylallyl)₃ 34. Die Substanz wurde vom gebildeten MgCl₂ durch Pentanextraktion separiert und fiel nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum als rotes, sehr zähflüssiges Öl an. Der sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex wurde ohne weitere Reinigung und Charakterisierung für die folgenden Synthesen eingesetzt.

34 ist thermolabil; eine merkliche Zersetzung kann oberhalb -20°C registriert werden. Ein Grund hierfür ist die leicht ablaufende, durch intramolekulare Wasserstoffabstraktion und Alken-Abspaltung erfolgende Umwandlung einer 1-Methylallylgruppierung in einen η^4 -1,3-Butadien-Liganden. Die kontrollierte "Thermolyse" von 34 in Pentan bei -5°C (72h) liefert das gewünschte (η^3 -1-Methylallyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)Zr(II) 32a in 65 %iger Ausbeute. Die wiederum äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut lösliche Substanz ist analog dem Grundkörper 26a bei Raumtemperatur in einer Inertgasatmosphäre unbegrenzt stabil.

Die Alternativsynthese von 32a (gemäß Schema 14) erforderte zunächst die Komproportionierung von $\text{CpZr(1-methylallyl)}_3$ 34 mit 2 Äquivalenten CpZrCl_3 6. Hierbei traten durch zwei gegensätzliche Effekte Probleme auf. Wegen der Thermolabilität von 34 mußte die Reaktion bei möglichst tiefer Temperatur erfolgen; zugleich durfte aber die Komproportionierungsgeschwindigkeit nicht zu stark absinken. Schließlich wurde die Umsetzung in Ether bei -20°C und hinreichend langer Reaktionsdauer (96h) vorgenommen. Anschließende Reaktion des in suspendierter Form vorliegenden $\text{CpZr(1-methylallyl)Cl}_2$ 35 mit einem Äquivalent "Butadien-Magnesium" lieferte 32a, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan in 30 %iger Ausbeute isoliert.

Schema 14



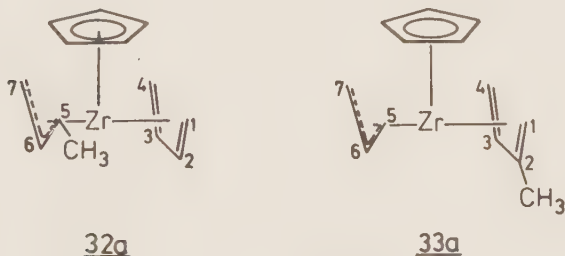
$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-isopren})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{Zr(II)}$ 33a ist nicht durch eine intramolekulare Wasserstoffabstraktionsreaktion nach de Liefde Meijer zugänglich; der Komplex kann jedoch durch Reduktion von CpZr(allyl)Cl_2 21 mit "Isopren-Magnesium" präparativ erhalten werden. Die Umsetzung von 21 mit einem Äquivalent des Magnesiumreagenzes erfolgte in Ether bei -40°C . Nach üblicher Aufarbeitung

konnte 33a durch Abkühlen einer Pentanlösung auf -80°C ausgefällt und in Form eines roten, amorphen Festkörpers isoliert werden (Ausbeute 50 %). Der unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur stabile Komplex löst sich ausgezeichnet in aromatischen, weniger gut in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

4.2 Spektroskopische Charakterisierung der chiralen CpZr(allyl)-(dien)-Komplexe

Anhand der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von 32a und 33a gelang uns der Nachweis, daß in beiden Fällen chirale Komplexstrukturen vorliegen (s. Abb.21).

Abb.21



Im ^1H -NMR-Spektrum von 32a (s. Abb. 22) sind die Signale aller drei intakten, π -koordinierten Liganden zu erkennen. Neben dem Cp-Protonensingulett ($\delta=6.12$) findet man die Absorptionen der unsymmetrischen, 1-Methyl-substituierten, π -statischen Allyl-Einheit und die des komplexierten 1.3-Butadiens (s. Tab.8). Die in Abb.21 wiedergegebene endo-Anordnung der offenkettigen Liganden in bezug auf den Cp-Ring geht eindeutig aus einem Vergleich der NMR-Daten des strukturell analogen Grundkörpers 26a mit denen von 32a hervor. Insbesondere die bei vergleichsweise tiefem Feld anzutreffende Cp-Resonanz und die starke Abschirmung der synständigen Methylenwasserstoffe beider zweizähligen Liganden

Tabelle 8

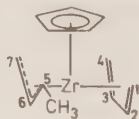
Übersicht ausgewählter NMR-Daten von CpZr(allyl)(isopren) 32a
und CpZr(1-methylallyl)(butadien) 32a

^1H -NMR (Toluol- D_8 ; T = $+27^\circ\text{C}$) ^{13}C -NMR (Toluol- D_8 ; T = $+27^\circ\text{C}$) (32a, 33a)

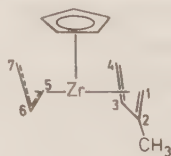
	32a	33a		32a	33a
Cp	6.12 ^{a)}	6.12	Cp	108.7 ^{a)}	108.6
H5A	1.96	1.20	C5	74.3	59.1
H5S	--	1.54	C6	127.8	125.0
H6	5.78	5.90	C7	45.9	56.9
H7A	0.89	1.49	CH ₃ (C5)	18.5	--
H7S	1.30	1.98			
CH ₃ (C5)	1.35	--			
H1A	-0.80	-0.71	C1	50.0	50.0
H1S	1.74	1.94	C2	112.4	123.7
H2	5.38	--	C3	112.6	110.3
H3	5.56	5.09	C4	49.2	45.5
H4A	-0.52	-0.65	CH ₃ (C2)	--	26.2
H4S	2.12	1.94	$^1\text{J}(\text{C4}, \text{H})$ ^{b)}	141/149	141/153
CH ₃ (C2)	--	1.85	$^1\text{J}(\text{C1}, \text{H})$	143/155	143/149

a) chem. Verschiebung in ppm, rel. Toluol- D_8 ;

b) Kopplungskonstanten in Hz



32a



33a

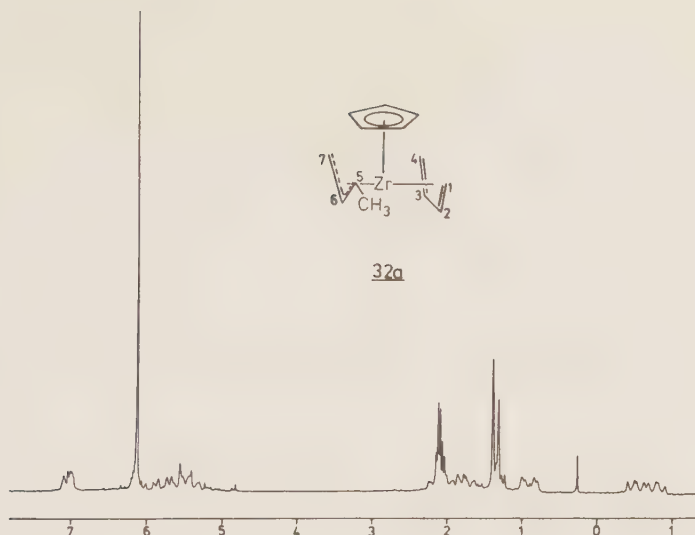


Abb.22 ^1H -NMR-Spektrum von 32a (80 MHz; Toluol- D_8 ; 35°C)

läßt daran keinen Zweifel aufkommen. Die cisoide Konformation des Diens ist an den großen Differenzen der chemischen Verschiebung seiner syn-, anti- und mesoständigen Protonen abzulesen. Auffällig ist jedoch (im Vergleich zu 26a) die magnetische Inäquivalenz der beiden jeweiligen syn-, anti- und meso-Wasserstoffe, die sich in einer signifikant unterschiedlichen Shiftlage der Protonen jedes Paares äußert (Unterschiede in ppm: $\text{H}_{\text{anti}} = 0.28$, $\text{H}_{\text{syn}} = 0.38$, $\text{H}_{\text{meso}} = 0.18$). Für die Diastereotopie dieser Protonen ist die bei $\delta = 1.35$ (d, 3H) absorbierende, in syn-Stellung an C5 der Allyl-Einheit befindliche Methylgruppe verantwortlich (für die syn-Stellung spricht der Wert der $^3\text{J}(\text{H5A}/\text{H6})$ -Kopplungskonstante = 14 Hz, Bezeichnung der Protonen s. Tab.8). Ihr Vorhandensein sorgt – das folgt zwingend aus dem obigen Sachverhalt – für die Chiralität der Komplexstruktur von 32a.

Auch die ^{13}C -NMR-Daten von 32a stützen die aus den Protonenspektren gewonnenen Erkenntnisse über die Strukturmerkmale dieser Verbindung. Als charakteristisch für die endo-Anordnung der offenkettigen Liganden kann sowohl die (relative) Tieffeldlage ihrer zentralen Kohlenstoffe C6 (Allyl) und C2, C3 (Dien) als auch die der Cp-Kohlenstoffresonanz ($\delta=108.7$) angeführt werden. Das Fehlen eines Symmetrieelements in der Komplexstruktur wird durch die sämtlich bei unterschiedlichem Feld befindlichen Absorptionen der vier C-Atome der Butadien-Einheit angezeigt (s. Tab.8).

Erwähnenswert sind noch die $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten der Dien-termini ($\text{C}_1 = 143/155 \text{ Hz}$, $\text{C}_4 = 141/149 \text{ Hz}$). Sie liegen in dem von 26a vorgegebenen Rahmen und entsprechen dem üblichen Charakter der Wechselwirkung zwischen einem "frühen" Übergangsmetallatom und dem komplexierten Dien.

Auch die Struktur von $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{isopren})$ 33a läßt sich anhand der NMR-Spektren eindeutig zuordnen.

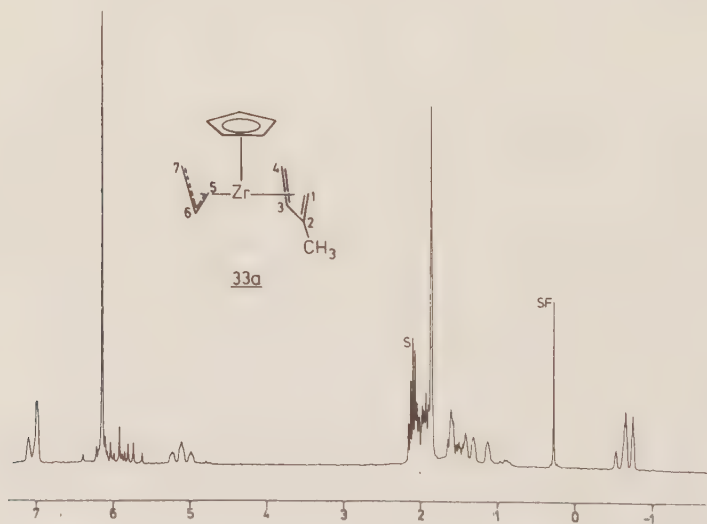


Abb.23 ^1H -NMR-Spektrum von 33a (80 MHz; Toluol- D_8 ; 35°C)
(S = Solvens; SF = Schliffett)

Im Protonenspektrum (s. Abb.23) sind wiederum die Signale der drei π -koordinierten Liganden zu entdecken. Die in Abb.21 wiedergegebene endo-Anordnung der beiden zweizähnigen Gruppierungen in bezug auf den apikalen Cp-Ring folgt analog zu 32a (bzw. 26a) aus der relativen Tieffeldverschiebung ihrer syn-ständigen Protonen sowie die der Cp-Resonanz. Der η^4 -Isopren-Ligand nimmt eine "s-cis"-Konformation ein, wie die großen Differenzen der chemischen Verschiebungen seiner olefinischen Wasserstoffe erkennen lassen. Die durch das Vorhandensein des Alkylsubstituenten an C2 des Diens hervorgerufene Asymmetrie des Strukturgerüsts wird in diesem Falle an der unterschiedlichen Absorptionslage der jeweils diastereotopen anti- und syn-ständigen Allyl-Protonen erkannt (Differenz in ppm: $H_{\text{anti}} = 0.39$, $H_{\text{syn}} = 0.44$).

Gleiches kann aus den Resonanzlagen der terminalen, diastereotopen Allyl-Kohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum gefolgert werden: Ihre chemischen Verschiebungen sind um 2 ppm voneinander getrennt und liefern damit einen weiteren Hinweis auf die chirale Komplexstruktur von 33a. Auch die weiteren ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit dieser Aussage hervorragend überein (s. Tab.8).

Eine Voraussetzung für den spektroskopischen Nachweis der chiralen Komplexgeometrien von 32a und 33a war allerdings ein dem Grundkörper 26a entsprechendes kinetisches Verhalten der Verbindungen bezüglich eines möglichen Allylautomerisierungsprozesses. Auf die stereochemischen Folgen einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Umlagerung dieses Liganden und deren Auswirkungen auf die Erkennung asymmetrischer Molekülstrukturen wird im nächsten Kapitel ausführlich eingegangen.

4.3 Allylumlagerung in chiralen CpZr(allyl)(dien)-Komplexen

Bei erhöhter Meßtemperatur läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 32a und 33a jeweils dynamisches Verhalten der Allyl-Einheiten nachweisen.

Für das CpZr(1-methylallyl)(butadien) 32a wird die Umlagerung des Liganden anhand eines auf der NMR-Zeitskala schnellen

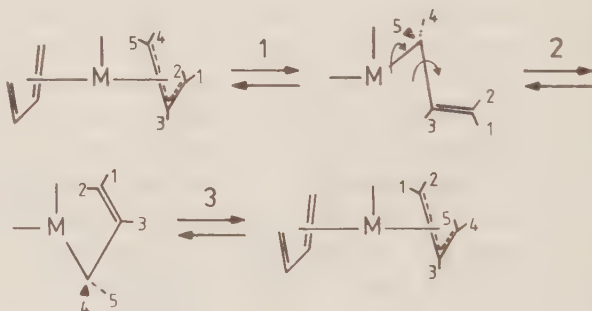
H7S/H7A-Austausches (Bezeichnung s. Tab.8, S.56) sichtbar ($T_{\text{coal.}} = \text{ca. } 75^\circ\text{C}$). Die degenerierte Umlagerung des Allyl-Liganden koinzidiert mit einem Verlust der Chiralitätsinformation hinsichtlich der Äquilibrierung der H1A/H4A, H1S/H4S-Protonen der Butadien-Einheit.

Im Spektrum von 33a bewirkt das dynamische Verhalten der Allyl-gruppierung den Übergang des komplexen Aufspaltungsmusters der vier (bei Raumtemperatur) chemisch verschiedenen Allyl-Methylenwasserstoffe in ein verbreitertes Dublett ($T_c = \text{ca. } 90^\circ\text{C}$).

Wir nehmen an, daß dem Verlust der Chiralitätsinformation in den ^1H -NMR-Spektren von 32a und 33a ein bei IVB-Metallallylkomplexen üblicher π - σ - π -Umlagerungsmechanismus der Allylautomerisierung zugrunde liegt. Der Prozeß beinhaltet nach Wilke⁵⁰ drei Schritte: 1) Aufhebung der Delokalisierung durch Übergang von der (η^3 -Allyl)- in die (η^1 -Allyl)metall-Form, 2) Rotation um die Metall-Kohlenstoff- sowie die benachbarte C-C-Einfachbindung und schließlich 3) erneute Delokalisierung.

Schema 15

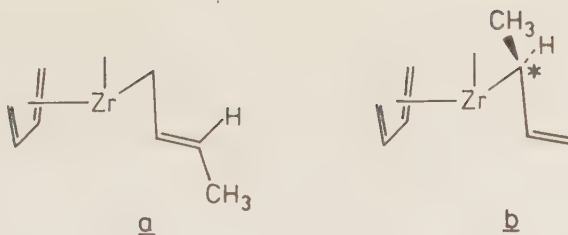
Allylautomerisierung
nach dem π - σ - π -Umlagerungsmechanismus am
Beispiel eines
(Ligand)M(allyl)(dien)-
Systems



Dieser Umlagerungsprozeß hat jedoch für 32a und 33a prinzipiell unterschiedliche stereochemische Konsequenzen.

Im Falle von 32a führt Schritt 1, je nachdem, ob die σ -Bindung zum Metall vom unsubstituierten oder methylsubstituierten Allylterminus ausgebildet wird, zu Zwischenstufen a, b (s. Abb.24) mit differierender Stereochemie.

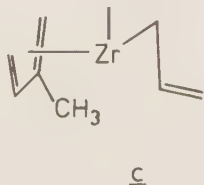
Abb.24



Verläuft der Prozeß über das achirale Intermediat a, geht die Chiralitätsinformation für 32a im ^1H -NMR-Spektrum verloren, da hierbei die vorher diastereotopen Vinyleinheiten des Butadien-Liganden chemisch identisch werden ("Racemisierung" der Zr-Konfiguration). Beim Weg über das chirale Intermediat b (mit asymmetrischem Kohlenstoff) bleibt die magnetische Inäquivalenz der Butadien-Vinyleinheiten jedoch erhalten. Der über b ablaufende Umlagerungsprozeß hat folglich für das Erscheinungsbild der Dien-Protonenresonanzen keine Konsequenzen.

Etwas anders gelagert ist die Problematik beim $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{isopren})$ 33a. Die bei der Allylumlagerung im Schritt 1 (s. Schema 15) erzeugte Zwischenstufe c (s. Abb.25) ist zwar auf jeden Fall chiral (da das unveränderte $\text{CpZr}(\eta^4\text{-isopren})$ -Fragment für sich allein chiral ist!), jedoch geht bei der Bildung der $(\eta^1\text{-Allyl})\text{Zr}$ -Bindung die Chiralitätssonde, nämlich die diastereotopen Allyltermini, verloren; die voneinander abhängigen "Austauschprozesse" mitteln syn/anti-Stellung der Allyl-Protonen sowie die relativen Positionen der Allyltermini zum η^4 -Isopren-Liganden.

Abb.25



Die Stereochemie der Allylumlagerungen hat auch Folgen für die mögliche Darstellung oder Isolierung enantiomerenreiner Zr-Komplexe.

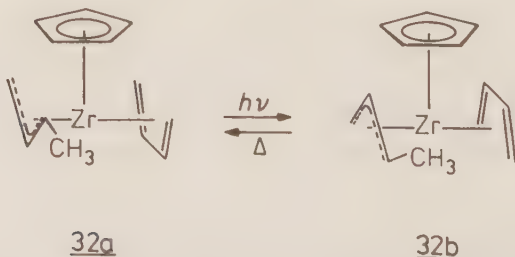
Da das Metallasymmetriezentrum von 32a bei der Allylumlagerung über die achirale Zwischenstufe a (s. Abb.24) einem "Racemisierungsprozeß" unterworfen ist, erscheint die Isolierung eines optisch aktiven Metallkomplexes in Anbetracht der bei Grundkörper 26a bestimmten Aktivierungsbarriere für die Allylautomerisierung ($\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19.1 \text{ kcal/mol}$) nur wenig aussichtsreich.

Dagegen sollte dies im Falle von 33a prinzipiell möglich (wenn auch präparativ sicherlich schwierig) sein, da hier die Allylumlagerung keinen grundsätzlichen Einfluß auf die Komplexchiralität ausübt. Voraussetzung für die Isolierung eines enantiomerenreinen Metallkomplexes wäre allerdings zusätzlich die (uns nicht bekannte) Konfigurationsstabilität des asymmetrischen $\text{CpZr}(\eta^4\text{-isopren})$ -Fragments.

Für beide Komplexsysteme kann man jedoch (aufgrund des Zahlenwertes $\Delta G^\ddagger$ der Allylumlagerung auch für 32a) ein erhebliches Potential für den Einsatz in Reaktionssystemen erwarten, bei dem es auf eine Nutzung der relativen Chiralitätsinformation ankommt.

4.4 Photochemische Isomerisierung der chiralen $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{dien})$ -Komplexe

33a und 32a lassen sich analog 26a durch Photolyse bei tiefer Temperatur (-40°C) in ihre ebenfalls chiralen exo-Konformere 33b und 32b überführen.



Schema 16 Bildung der endo- und exo-Isomeren chiraler $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{dien})$ -Komplexe am Beispiel von 32a,b

Beide Photoisomere sind thermolabil und lagern sich bei Erwärmung oberhalb -30°C praktisch quantitativ in die endo-Konformer 32a und 33a um. Dabei erfolgt die Umlagerung des (Allyl)(isopren)ZrCp-Komplexes 33b (Gibb'sche Aktivierungsenergie $\Delta G_{-10^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 19.6 \text{ kcal/mol}$) merklich schneller als die der (Crotyl)(butadien)ZrCp-Verbindung 32b (Gibb'sche Aktivierungsenergie $\Delta G_{10^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 21.5 \text{ kcal/mol}$).

Die gegenüber 32a, 33a veränderte Stellung der zwei offenkettigen Liganden zur apikalen Cp-Einheit äußert sich bei beiden Photoisomeren NMR-spektroskopisch in einer dem Stammsystem 26a, 26b analogen Weise (s. Tab.9, s. Diskussion für 26a, 26b): Merkliche Hochfeldverschiebungen der Cp-Resonanzen wie auch der anti-ständigen $=\text{CH}_2$ -Protonen beider offenkettigen Liganden sind ebenso charakteristisch wie die deutliche Entschirmung der Allyl- und Dien-Methylenwasserstoffe.

Abb.26 ^1H -NMR-Spektrum von 32b (400 MHz; Toluol- D_8 ; -50°C)

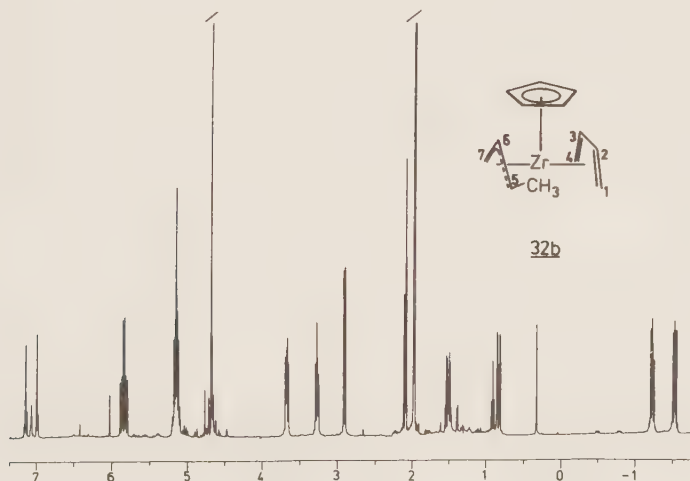


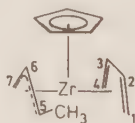
Tabelle 9

Übersicht ausgewählter NMR-Daten von CpZr(allyl)(isopren) 33b
und CpZr(1-methylallyl)(butadien) 32b (Photoisomere!)

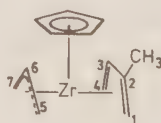
$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; T = -40°C (32b, 33b)) $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; T = -40°C (32b, 33b))

	32b	33b			32b	33b
Cp	4.69 ^{a)}	4.65		Cp	100.7 ^{a)}	100.8
H5A	1.51	0.81	ALLYL- LIGAND	C5	77.4	57.5
H5S	--	3.25		C6	118.7	119.1
H6	5.81	6.07		C7	46.3	55.2
H7A	0.83	1.32		CH ₃ (C5)	19.4	--
H7S	2.91	3.25				
CH ₃ (C5)	1.98	--				
H1A	-1.53	-1.94	DIEN- LIGAND	C1	49.9	54.1
H1S	3.27	3.57		C2	101.9	114.1
H2	5.15	--		C3	100.0	97.8
H3	5.15	4.91		C4	48.3	45.6
H4A	-1.23	-1.24		CH ₃ (C2)	--	27.4
H4S	3.67	3.40				
CH ₃ (C2)	--	1.92				

a) chem. Verschiebung in ppm, rel. Toluol- D_8



32b



33b

In den ^{13}C -NMR-Spektren trifft man auf ähnliche Effekte: Zu hohem Feld verschobene Resonanzen der Cp- sowie der internen Dien-Kohlenstoffe (C2, C3) und bei tieferem Feld absorbierende zentrale Kohlenstoffe (C6) der Allyl-Einheit belegen die exo-Anordnung der offenkettigen Liganden (bezüglich des Cp-Rings) in beiden Photoisomeren.

Sowohl 32b als auch 33b besitzen eine chirale Komplexstruktur. Der Nachweis gelingt auch hier mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Das Vorliegen eines Metallasymmetriezentrums drückt sich in der magnetischen Inäquivalenz der beiden Vineinheiten des Butadien-Liganden von 32b bzw. der Allyltermini von 33b aus (s. Diskussion der NMR-Daten von 32a, 33a).

5. Diastereoselektive Bildung substituierter CpZr(allyl)(dien)-Komplexe

Die chemische Nutzung der Chiralitätsinformation, die ein asymmetrisches CpZr(η^3 -1-methylallyl)- oder CpZr(η^4 -isopren)-Fragment besitzt, setzt eine wirksame intramolekulare Wechselwirkung mit anderen Liganden oder Substituenten voraus. Dies folgt zwingend aus der Konstitution und Wirkungsweise der in der Literatur beschriebenen^{2a,72,73} und in der Praxis zur asymmetrischen Synthese oder Katalyse verwendeten Übergangsmetallverbindungen^{1,2,74}.

In diesem Zusammenhang seien insbesondere die umfangreichen Arbeiten auf dem Gebiet der Übergangsmetallphosphankomplexe erwähnt^{72,74,75}. Auch die Untersuchungen Brunners (s. Kap.1) über die Steuerung von Diastereomeren-Gleichgewichtslagen durch intramolekulare Liganden- und Substituentenwechselwirkung müssen hier angeführt werden^{3,4,5}.

Wir überprüften folglich das CpZr(allyl)(dien)-System unter diesen Gesichtspunkten auf das Vorhandensein ähnlicher intramolekularer Ligandenwechselwirkungen.

Wichtige Schlußfolgerungen ergaben sich aus dem Studium der Röntgenstrukturanalyse sowie den NOE-¹H-NMR-Differenzspektren des Stammsystems 26a,b (s. Kap.3).

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, kommen sich die Wasserstoffe an C2(C3) des Diens und an C5(C7) der Allyl-Einheit in 26a räumlich sehr nahe.

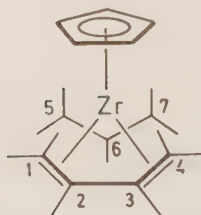


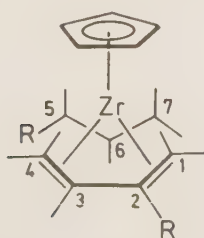
Abb.27 Komplexstruktur
von 26a (Draufsicht)

Dies ist einerseits die Folge einer bezüglich des Vektors C2, C5 nahezu ekliptischen Stellung beider Protonen; andererseits trägt hierzu bei, daß die Ebenen der betreffenden Liganden, die durch ihre planaren Kohlenstoffgerüste definiert sind, nicht parallel zueinander ausgerichtet sind, sondern sich mit den internen Kohlenstoffen (C2, C3 -Dien; C6 -Allyl) leicht zueinander hinneigen.

Diese geringe räumliche Distanz der Wasserstoffe an C2 und C5 (C3 u. C7) verursacht in den NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren von 26a einen starken Kern-Overhauser-Effekt. Dagegen ist im Falle des Photoisomeren 26b, bei dem sich die offenkettigen Liganden zur Basis des pyramidalen Strukturgerüsts öffnen, diese Wechselwirkung nicht zu bemerken. Offensichtlich sind die Ligandenebenen im exo-Isomeren hinsichtlich der internen Kohlenstoffe voneinander weggerichtet, so daß sich die jeweils gegenüberstehenden syn-Protonen der Allyl- und meso-Protonen der Diengruppierung nicht mehr "spüren".

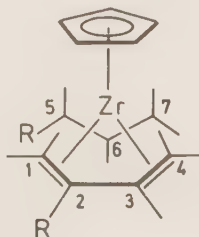
Führt man nun in entsprechende Positionen (C2, C5) der bereits substituierten, chiralen CpZr(allyl)(dien) -Systeme 32, 33 einen weiteren Methylsubstituenten ein, kann es zur Bildung diastereomerer $\text{CpZr(1-methylallyl)(isopren)}$ -Komplexe 36 kommen (s. Abb.28). Die Diastereoisomerie dieser Verbindungen wird durch die zwei möglichen relativen Stellungen der Methylgruppen beider offenkettiger Liganden zueinander verursacht (zur Stereochemie dieser Komplexe s. Diskussion Kap. 5.3).

28 Mögliche diastereomere $\text{CpZr(1-alkylallyl)(2-alkyl-1.3-butadien)}$ -Komplexe (mit endo-Anordnung der offenkettigen Liganden)



36a(t)

t - t r a n s



36a(c)

c - c i s

R = CH₃

Der entscheidende Aspekt unserer Überlegungen betraf eine mögliche Selektivitätssteuerung bei der Bildung dieser Diastereomeren. Die beim Stammsystem 26a nachgewiesene räumliche Nähe der Protonen an C2 und C5 könnte bei deren Austausch gegen Methylgruppen zu einer starken repulsiven Interligand-Wechselwirkung führen. Begünstigung des Diastereomeren 36a(t) (trans-Stellung der CH_3 -Gruppen) gegenüber 36a(c) (cis-Stellung der CH_3 -Gruppen) sollte die Folge sein. Dagegen sollte die Anwesenheit von Alkyl-Substituenten an den beschriebenen Positionen bei den exo-Konformeren 36b(t,c) nur einen unwesentlichen Einfluß auf das Diastereomerenverhältnis ausüben, da bekanntlich beim Stammsystem 26b Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden Wasserstoffen nicht registriert werden konnten. Demzufolge erwarteten wir bei der Generierung der photoisomeren Zr-Komplexe 36b(c,t) keine Diastereoselektivität bei der Produktbildung.

Wir haben dies an den Verbindungen $\text{CpZr(1-methylallyl)(isopren)}$ (36), $\text{CpZr(1.1-dimethylallyl)(isopren)}$ (37) und $\text{CpZr(1.2-dimethylallyl)(isopren)}$ (38) überprüft.

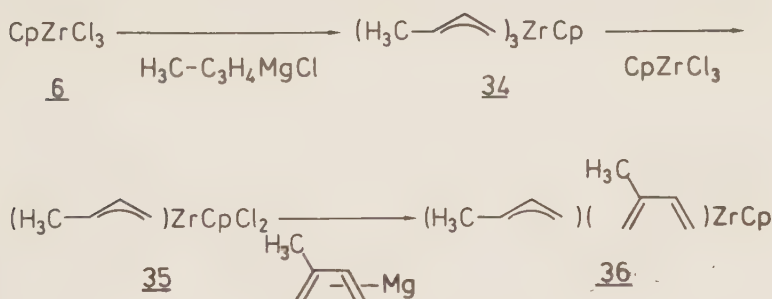
5.1 Synthesen

Die Synthese des $\text{CpZr(1-methylallyl)(isopren)}$ 36 erfolgte analog der beim Stammsystem 26 entwickelten Synthesesequenz: Umsetzung des aus der Komproportionierung von $\text{CpZr(1-methylallyl)}_3$ und 2 Äquivalenten CpZrCl_3 6 hervorgegangenen $\text{CpZr(1-methylallyl)Cl}_2$ 35 mit einem Äquivalent "Isopren-Magnesium".

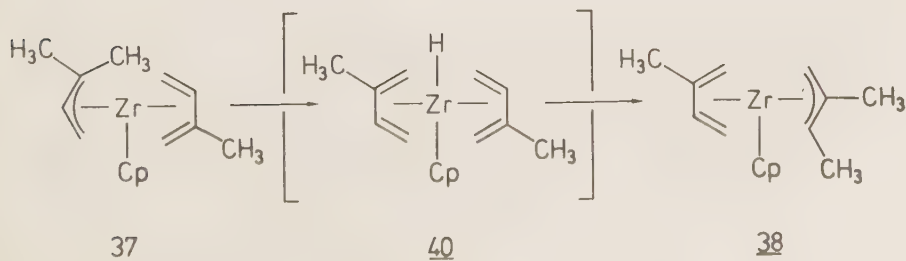
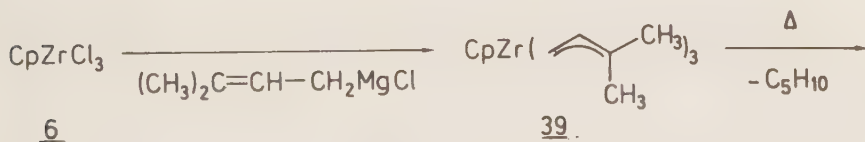
Die Reaktion wurde in Ether vorgenommen (-40°C). Nach Entfernen des Solvens wurde mit wenig Pentan extrahiert, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und das Filtrat anschließend auf -80°C abgekühlt. Das ausfallende, noch stark verunreinigte Rohprodukt mußte mehrmals aus Pentan "umkristallisiert" werden. Schließlich wurde 36 in Form eines roten, amorphen Festkörpers in 10 %iger Ausbeute isoliert. Die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß

bei Raumtemperatur stabile Substanz ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet, in aliphatischen nur mäßig löslich.

Schema 17



CpZr(1.1-dimethylallyl)(isopren) 37 wurde durch thermisch induzierte Methylbuten-Abspaltung aus dem thermolabilen CpZr(1.1-dimethylallyl)₃ 39 synthetisiert. Die kontrollierte Thermolyse wurde bei -15°C in Pentan vorgenommen (Dauer: 5 Tage). Nach einer Filtration bei tiefer Temperatur wurde das Rohprodukt durch Abkühlen des Pentanfiltrats auf -80°C ausgefällt. Zweimaliges Umkristallisieren lieferte 37 in Form eines roten, amorphen, thermolabilen Festkörpers



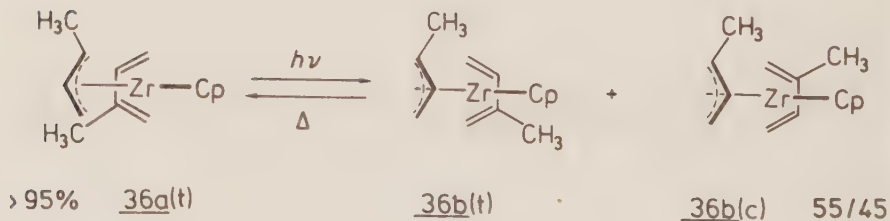
(20 % Ausbeute). 37 ist laut ^1H -NMR-Spektrum zu ungefähr 20 % mit dem isomeren $\text{CpZr}(1,2\text{-dimethylallyl})(\text{isopren})$ 38 "verunreinigt". Letzteres geht aus 37 als Produkt einer thermisch induzierten Wasserstoffverschiebung hervor. Bei Raumtemperatur läuft dieser Prozeß mit einer Halbwertszeit von 43h ab ($\text{Toluol-}D_8$ NMR-spektroskopische Kontrolle). Nach 10 Tagen bei 20°C hat sich 37 nahezu vollständig in 38 umgelagert.

5.2 Spektroskopische Charakterisierung und Isomerisierungsreaktionen

Das bei der Synthese isolierte ($\eta^3\text{-1-Methylallyl}$)($\eta^4\text{-isopren}$)-($\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)Zr(II) 36a(t) besteht zu über 95 % aus einem Diastereomeren (mit endo-Anordnung der beiden offenkettigen Liganden).*

Aus den ^1H - sowie NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren von 36a(t) geht schlüssig hervor, daß die Stellung der Methylgruppen in den betreffenden Liganden trans zueinander ist.

Schema 19

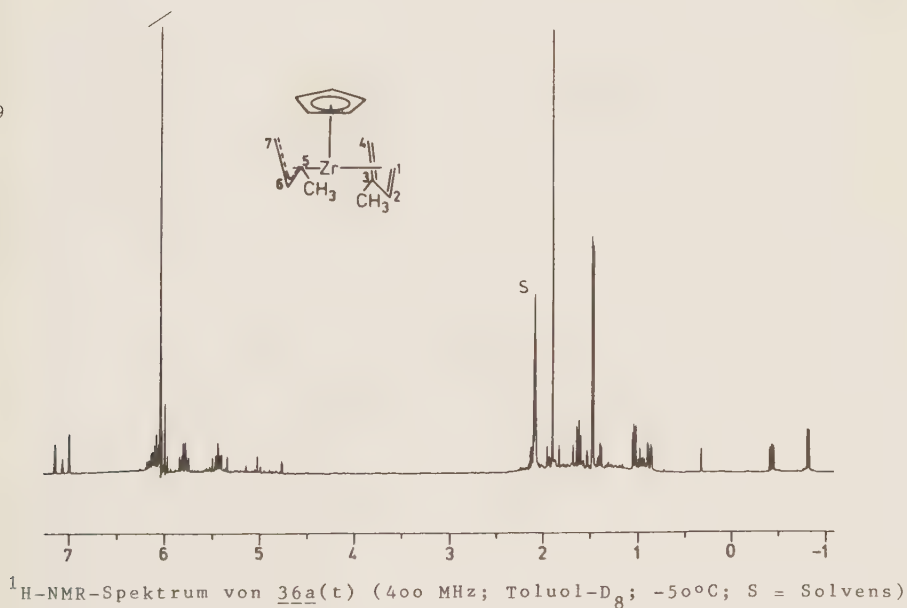


Hingegen ist die Generierung der Photoisomeren 36b (mit exo-Anordnung des Allyl- und Butadien-Liganden) nahezu völlig

*Es werden geringe Beimengungen mehrerer anderer Produkte beobachtet (NMR-spektroskopisch). Die Verbindung 36a(c) konnte bisher noch nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

unselektiv (Toluol- D_8 ; $-50^\circ C$). Das Verhältnis des "trans"-(36b(t)) zum "cis"-Diastereomeren (36b(c)) beträgt laut Protonenspektrum ca. 55/45. Die thermisch induzierte Umlagerung der beiden Photoisomere erfolgt im Rahmen der Meßgenauigkeit (1H -NMR) mit gleicher Geschwindigkeit ($\Delta G^\ddagger_{10^\circ C} = 21.7$ kcal/mol). Wiederum wird das endo-Isomere 36a(t) mit einer Diastereoselektivität von über 95 % gebildet (s. Fußnote S.70).

b.29



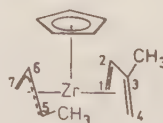
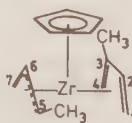
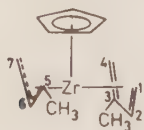
Im folgenden soll exemplarisch die NMR-Analyse der (1-Methylallyl)-(isopren)ZrCp-Komplexe 36 vorgestellt und erläutert werden. Tab.10 bietet eine Übersicht ausgewählter 1H -NMR-Daten (s. S.72).

Kein Zweifel kann über die endo-Anordnung der Allyl- bzw. Dien-Einheit in 36a(t) herrschen. Typisch hierfür ist die Tieffeldlage der Cp-Resonanz, augenfällig auch die starke Abschirmung der syn-Protonen beider Liganden. Die entgegengesetzten Effekte sind bei den exo-Isomeren 36b(c,t) zu beobachten. Die Stellung der Methylgruppe an C5

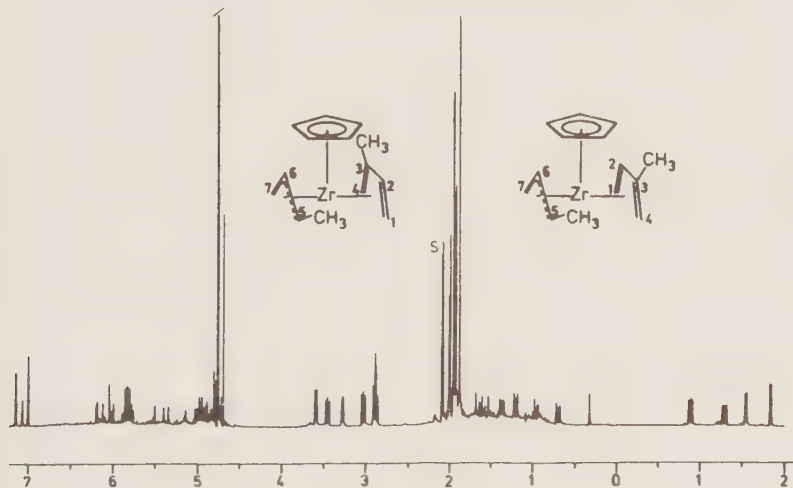
Tabelle 10

Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der (1-Methylallyl)(isopren)-(cyclopentadienyl)Zr(II)-Komplexe 36 (Toluol- D_8 ; -50°C)

	36a(t)		36b(t)	36b(c)	
Cp	6.12 a)		4.76	4.75	
H5A	2.16	ALLYL-LIGAND	1.36	1.89	a) chem. Verschiebung in ppm, rel. Toluol- D_8 ;
H6	5.76		5.84	5.80	
H7A	0.89		1.21	0.70	
H7S	1.01		2.88	2.90	
CH_3 (C5)	1.43		1.94	2.01	b) Kopplungskonstanten in Hz
$^3\text{J}(\text{H5A}/\text{H6})$	14.1 b)		15.3	--	
H1A	-0.47	DIEN-LIGAND	-0.88	-1.29	
H1S	1.58		3.03	3.46	
H2	5.39		4.96	4.96	
H4A	-0.83		-1.84	-1.55	
H4S	2.02		3.60	3.28	
CH_3 (C3)	1.87		1.89	1.96	
$^2\text{J}(\text{H1A}/\text{H1S})$	7.5		8.0	--	
$^2\text{J}(\text{H4A}/\text{H4S})$	7.5		7.3	--	



der Allyl-Einheit ist nach entsprechenden $^3J(H5A/H6)$ -Kopplungs-konstanten zumindest für die Komplexe 36a(t) und 36b(t) mit "syn" anzugeben. Mit charakteristischen Werten für die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten seiner Protonen kann auch die s-cis-Konformation des Isopren-Liganden als gesichert gelten (s. Diskussion für 26a,b, Kap.3.5.1)



1H -NMR-Spektrum von 36b(c,t), Verhältnis 45/55 (400 MHz; Toluol- D_8 ; -50°C; S = Solvens)

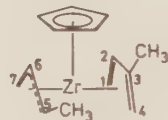
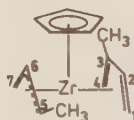
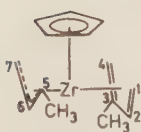
Zusätzlich untermauert wird diese Interpretation durch NOE- 1H -NMR-Differenzspektren von 36a,b(c,t). Mit ihrer Hilfe kann auch die Frage der relativen Stellung der Methylgruppen beider Liganden für die jeweiligen Komplexe überzeugend geklärt werden (s.Tab.11, S.74).

In Tab.11 sind in Spalte A die Protonen aufgelistet, die bei diesen NOE-spektroskopischen Untersuchungen gesättigt worden sind. In Spalte B sind die Wasserstoffe aufgeführt, die bei Sättigung eines anderen Protons positive Kern-Overhauser-Effekte zeigten, also räumlich eng benachbart sind. Berücksichtigt hierbei wurden nur positive Effekte von Protonen der jeweils anderen Liganden; Effekte von Wasserstoffen,

die den gesättigten Protonen zwangsläufig benachbart sind, wurden weggelassen.

Tabelle 11

Ausgewählte Daten von NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren der
(1-Methylallyl)(isopren)ZrCp-Komplexe 36a(t), 36b(c,t) a)



<u>36a(t)</u>		<u>36b(t)</u>		<u>36b(c)</u>	
A	B	A	B	A	B
H6	H2, CH ₃ (C3)	Cp	H6	Cp	H6
H2	CH ₃ (C5)	H6	Cp	H6	Cp
H1A	Cp	H1A	H5A	H1A	H7A
H4A	Cp	H4A	H7A	H4A	H5A
				H7A	H1A

a) aufgenommen in Toluol-D₈-Lösung, -50°C;

Spalte A: Durch Einstrahlung gesättigte Protonen

Spalte B: Protonen mit Kern-Overhauser-Effekt bei Sättigung des betreffenden Protons in Spalte A; nicht berücksichtigt sind Protonen, die wegen zwangsläufiger Nachbarschaft im gleichen Liganden Effekte aufweisen.

Die Kombination zweier Overhauser-Effekte belegt bei Komplex 36a(t) die endo-Konformation beider offenkettigen Liganden in bezug auf den Cp-Ring: a) Signalverstärkung für die Cp-Resonanz bei Sättigung der anti-Dien-Protonen, b) Signalverstärkung für das meso-Dien-Proton

(H2) sowie der CH₃-Gruppe an C3 des Diens bei Sättigung des meso-Allyl-Protons (H6). Wichtig ist jedoch der positive Effekt auf die Methylgruppe an C5 der Allyl-Einheit bei Einstrahlung auf das meso-Dien-Proton H2. Aufgrund dieser "Nachbarschafts-beziehung" müssen sich die CH₃-Gruppen beider Liganden in "trans"-Stellung zueinander befinden.

Eine ähnliche, wenn auch zu einem anderen Resultat führende Argumen-tation gilt gleichfalls für die beiden Photoisomeren 36b(t,c). Die geringe räumliche Distanz zwischen den anti-Protonen der Allyl- und denen der Dien-Einheit steht nur mit der exo-Anordnung beider Liganden in den Komplexen im Einklang. Unterschiede sind allerdings eindeutig in der relativen Stellung der Substituenten zueinander auszumachen. So ist aus den NOE-Daten der Tab.11 für 36b(t) die Nachbarschaft des substituierten Allylterminus zur unsubstituierten, in 36b(c) zur alkylsubstituierten Vineleinheit des komplexierten Diens zu erkennen. In 36b(c) stehen sich also die CH₃-Gruppen der Liganden gegenüber, in 36b(t) sind sie in "trans"-Stellung und da-mit weit voneinander entfernt.

Auch die Bildung der (1.1-Dimethylallyl)(isopren)(cyclopentadienyl)Zr-Komplexe 37 verläuft hinsichtlich ihrer Diastereoselektivität nach dem vom homologen System 36 vorgegebenen Muster.

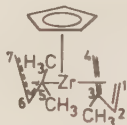
Das bei der Synthese anfallende Material besteht zu über 98 % aus einem Diastereoisomeren, 37a(t). Beim Belichten der Verbindung (Toluol-D₈; -50°C) entstehen zwei diastereomere Photoprodukte 37b(c,t) im Verhältnis 60/40. Die thermisch induzierte Rückumlagerung von 37b(c,t) zur thermodynamisch begünstigten Form 37a(t) läuft eben-falls mit bemerkenswerter Diastereoselektivität (ca. 95 %) ab.* Von 37a(t) liegen ¹H-NMR- und NOE-¹H-NMR-Differenzspektren vor. Sie er-geben ein klares Bild von der Struktur des Diastereomeren: Beide zweizähligen Liganden öffnen sich in Richtung auf den apikalen Cp-Ring (endo-Anordnung), die Methylgruppen des cisoiden Dien-Liganden stehen sich in "trans"-Stellung gegenüber.

Die Struktur der Photo-Diastereomeren 37b(c,t) konnten bis zum jetzi-gen Zeitpunkt nicht mit gleicher Sicherheit wie im Falle von 36b(t,c)

*Es werden NMR-spektroskopisch geringe Beimengungen mehrerer anderer Produkte beobachtet. Die Verbindung 37a(c) konnte bisher noch nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

Tabelle 12

Ausgewählte Daten der $^1\text{H-NMR}$ - sowie $\text{NOE-}^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren des (1,1-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp-Komplexes 37a(t)



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

(Toluol- D_8 ; -40°C)

$\text{NOE-}^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren

(Toluol- D_8 ; -40°C)

		A		B
Cp	6.02 ^{a)}	CH ₃ (C3)	H6	
H6	5.56	CH ₃ (C5) (s)*	H2	
H7A	1.25	CH ₃ (C5) (a)*	Cp	
H7S	1.00	H7A	Cp	
CH ₃ (C5) (a)	1.02	H1A	Cp	
CH ₃ (C5) (s)	1.67	H4A	Cp	
		Spalte A: Durch Einstrahlung gesättigte Protonen		
H1A	-0.15	Spalte B: Protonen mit Kern-Overhauser-Effekten bei Sättigung des betreffenden Protons in Spalte A; nicht berücksichtigt sind Protonen, die wegen zwangsläufiger Nachbarschaft Effekte aufweisen.		
H1S	1.85			
H2	5.49			
H4A	-0.84			
H4S	1.89			
CH ₃ (C3)	1.86			
$^2\text{J}(\text{H1A}/\text{H1S})$	7.5 ^{b)}			
$^2\text{J}(\text{H4A}/\text{H4S})$	7.9			

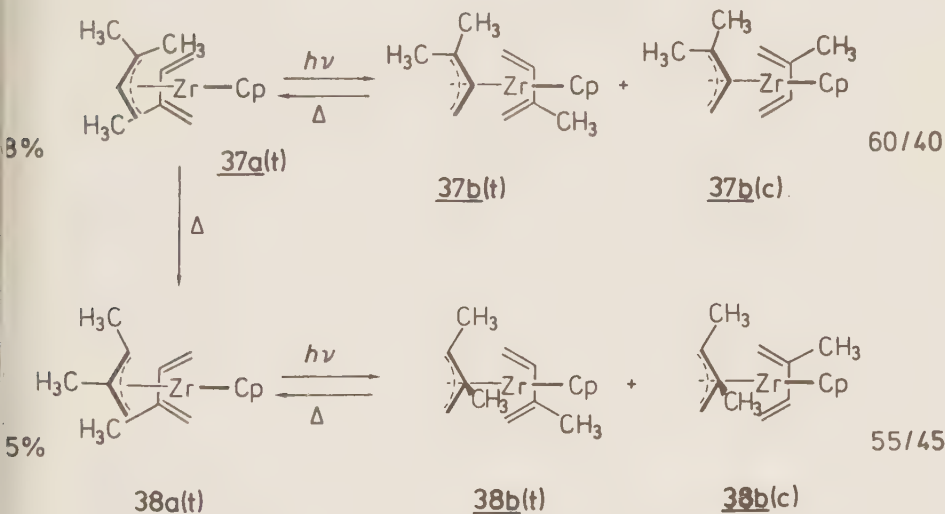
a) chem. Verschiebung in ppm, rel. Toluol- D_8 ;

b) Kopplungskonstanten in Hz

*s = syn-Stellung
a = anti-Stellung

zugeordnet werden. In Analogie zu letzterem Komplexsystem ist aber davon auszugehen, daß es sich bei 37b(c,t) um Verbindungen mit exo-Anordnungen der beiden offenkettigen Liganden handelt, die sich in der relativen Stellung der Methylsubstituenten an C5 u. C3 ("cis" oder "trans") zueinander unterscheiden.

Schema 2o

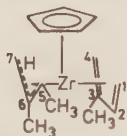


37a(t) zeigt außer der Photoisomerisierung zu 37b(c,t) noch eine weitere, thermisch induzierte Umlagerung. Sie besteht formal aus einer 1,2-Methylverschiebung am Allyl-Liganden und führt zum (1,2-Dimethylallyl)(isopren)(cyclopentadienyl)Zr(II) 38a(t). Der Prozeß verläuft mit einer Halbwertszeit von 43h, woraus wir für ihn eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{20^\circ\text{C}}^\ddagger = \text{ca. } 25 \text{ kcal/mol}$ abschätzen.

Der Mechanismus dieser CH_3 -Verschiebung an einem substituierten Allyl-Liganden, erstmals beschrieben von Nixon et al.¹⁰¹ ist vermutlich als eine intramolekulare Deprotonierungs-/Protonierungsreaktion aufzufassen, die Variante eines wichtigen Synthesewegs

Tabelle 13

Ausgewählte Daten der ^1H -NMR- sowie NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren
des (1.2-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp-Komplexes 38a(t)



^1H -NMR-Spektrum
(Toluol- D_8 ; -40°C)

NOE- ^1H -NMR-Differenzspektren
(Toluol- D_8 ; -40°C)

			A	B
Cp	6.00 ^{a)}		H2	CH ₃ (C6)
H5A	2.05		CH ₃ (C6)	H2
H7A	1.14	ALLYL-	CH ₃ (C5)	H1S, H2
H7S	1.18	LIGAND	H1A	Cp
CH ₃ (C5)	1.41		H4A	Cp
CH ₃ (C6)	1.96		Spalte A: Durch Einstrahlung gesättigte Protonen	
H1A	0.09		Spalte B: Protonen mit Kern-Overhauser-Effekten bei Sättigung des betreffenden Protons in Spalte A; nicht berücksichtigt sind Protonen, die wegen zwangsläufiger Nachbarschaft Effekte aufweisen.	
H1S	1.79			
H2	5.06	DIEN-		
H4A	-0.87	LIGAND		
H4S	2.14			
CH ₃ (C3)	1.82			
² J(H1A/H1S)	7.4 ^{b)}			
² J(H4A/H4S)	8.1			

a) chem. Verschiebung in ppm, rel. Toluol- D_8 ;

b) Kopplungskonstanten in Hz

zu 1.3-Dienkomplexen "früher" Übergangsmetalle^{51c,61d,69,100}. Als Intermediat postulieren wir einen $\text{CpZr}(\eta^4\text{-isopren})_2\text{H}$ -Komplex 4o (s. Schema 18, S.69).

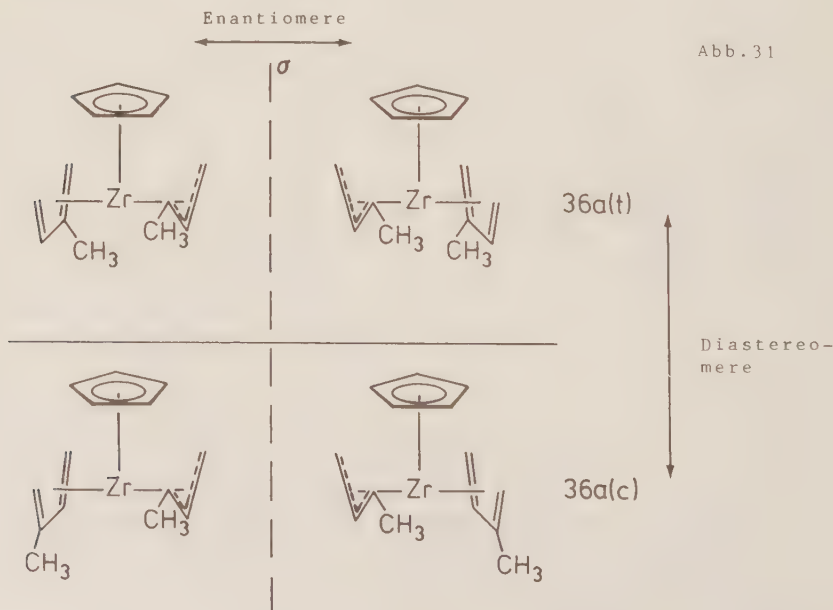
Die Bildung von 38a(t) aus 37a(t) ist hochdiastereoselektiv. Zu über 95 % wird das Diastereomere mit "trans"-Stellung der Methylgruppen an C5(Allyl) und C3(Dien) generiert. Das sowie die erwartete endo-Anordnung der Allyl- und Dien-Einheit geht aus den NMR-Daten (s. Tab.13) hervor. Overhauser-Effekte beim syn(H1S)- und meso-Dien-Proton (H2) bei Sättigung der CH_3 -Gruppe an C5 lassen sich nur mit einer syn-Stellung des Alkylsubstituenten vereinbaren.

Die Photolyse von 38a(t) ist unselektiv und führt zu zwei Diastereomeren 38b(c,t) im Verhältnis 55/45, die NMR-spektroskopisch nicht mit letzter Sicherheit identifiziert werden konnten. Wie im Falle von 37b(c,t) gehen wir auch hier in Analogie zum Stammsystem 36b(c,t) davon aus, daß es sich um die exo-Diastereomeren handelt, die sich nur in der relativen Stellung der C5- und C3-Methylgruppen zueinander ("cis" oder "trans") unterscheiden (NMR-Daten: s. exptl. Teil).

5.3 Diskussion und Schlußfolgerungen

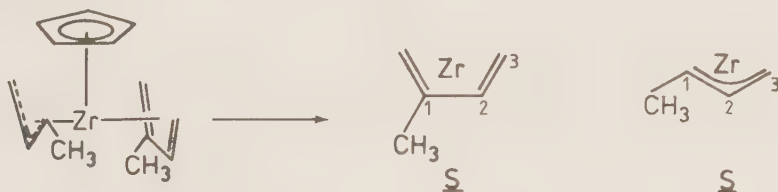
Wir konnten zeigen, daß die sequentielle Einführung alkylsubstituierter Allyl- und 1.3-Dien-Liganden in die Koordinationsphäre des Mono(cyclopentadienyl)zirconium-Fragments zur Bildung diastereomerer Metallkomplexe führt. Dabei nimmt fraglos die präparative Zugänglichkeit der Systeme mit zunehmendem Substitutionsgrad ab. Allerdings wird die Standard-Synthesemethode - Reduktion des entsprechenden $\text{CpZr alkylallyl-Cl}_2$ mit Magnesiumreagenzien, die das anzubringende alkylsubstituierte Dien koordinativ gebunden haben - in einigen speziellen Fällen vorteilhaft durch andere Verfahren ergänzt: a) Thermisch induzierte Alken-Abspaltung aus $\text{CpZr(1-alkylallyl)}_3$ -Komplexen, b) thermisch induzierte Allylisomerisierung durch Wasserstoffverschiebung bei Verbindungen mit geminal dialkylsubstituierten Allyl-Liganden.

Die Diastereoisomerie der beschriebenen CpZr(allyl)(dien) -Komplexe beruht auf den geometrisch unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Alkylsubstituenten beider offenkettiger π -Liganden zueinander.



Die stereochemische Betrachtung der in Abb.31 wiedergegebenen Komplexe 36a zeigt, daß jede der Verbindungen in ein jeweils planar-chirales $\text{CpZr}(\eta^3\text{-1-methylallyl})$ - und $\text{CpZr}(\eta^4\text{-isopren})$ -Fragment "zerlegt" werden kann. Zur Benennung des betreffenden Fragments nach der R,S-Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog⁷⁶ wird die Chiralitätsebene, die durch das planare Kohlenstoffgerüst des jeweiligen offenkettigen π -Liganden definiert ist, herangezogen. Man wählt das erste aus dieser Chiralitätsebene herausragende Atom (Zr) als Pilotatom, schaut von diesem auf die Ebene des π -Liganden und definiert eine Sequenz von Atomen oder Atomgruppen mit fallender Rangfolge^{77,78}. Ausgangspunkt für den Komplex 36a(t) (s. Abb.32) ist hierbei der höchstsubstituierte Kohlenstoff der jeweiligen π -Gruppierung.

Abb.32



Für die spektrale Erkennung der besprochenen stereoisomeren Metallkomplexe ist von Bedeutung, daß Enantiomere unter achiralen Bedingungen gleiche Kernresonanzspektren ergeben. Daraus folgt, daß nur die zueinander diastereomeren Komplexe NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind, nicht aber die Antipoden dieser Verbindungen^{4a}.

Die Bildung diastereomerer $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{dien})$ -Komplexe (36a, 37a, 38a) verläuft unter Gleichgewichtsbedingungen mit erstaunlich hoher Selektivität. Eine notwendige Voraussetzung ist jedoch, daß beide offenkettigen Liganden, die die Alkylsubstituenten tragen, in der endo-Anordnung (in bezug auf den Cp-Ring) vorliegen. Eine weitere ist, daß der Methylsubstituent an C5 der Allyl-Einheit die syn-Position bevorzugt, da nur bei dieser Konstellation starke repulsive Wechselwirkung mit einer gegenüberstehenden, an einen internen Kohlenstoff der Dien-Einheit gebundenen Alkylgruppierung auftreten kann. Die Folge ist eine Anordnung der Liganden in der Weise, daß

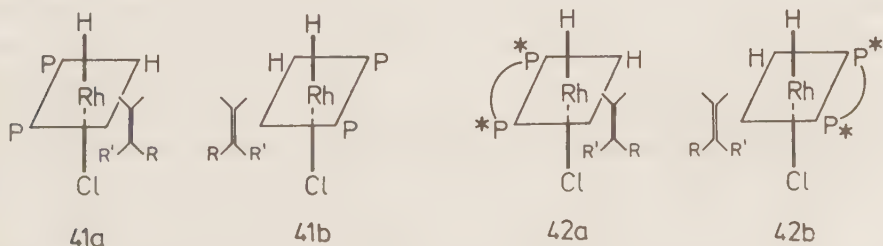
signifikant.* Mit wachsender Sperrigkeit der Gruppierungen verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des "trans"-Diastereomeren. Ittel erklärt diesen Sachverhalt mit einer zunehmenden, erzwungenen Annäherung der internen Kohlenstoffe der beiden komplexierten Diene. Um der ungünstigen Methyl-Methyl-Wechselwirkung aus dem Weg zu gehen, ordnen sich die Liganden bevorzugt in der beschriebenen Weise an.**

Dieser Effekt dürfte auch beim CpZr(allyl)(dien) -System eine erhebliche Rolle spielen. Der Cp-Ring könnte bei vorliegender endo-Anordnung des Allyl- und Dien-Liganden für die Annäherung der entscheidenden Positionen an C5 u. C3 verantwortlich sein. Es dürfte von Interesse sein festzustellen, ob gesteigerte sterische Ansprüche eines substituierten Cp-Ringes Auswirkungen auf die Diastereoselektivität der Produktbildung haben können.

Eine mögliche chemische Nutzung der in den asymmetrischen $\text{CpZr(1-methylallyl)}$ - und CpZr(isopren) -Fragmenten enthaltenen Chiralitätsinformationen hängt davon ab, inwieweit es gelingt, die Konfiguration des Zr-Atoms über eine Wechselwirkung mit optisch aktiven Liganden zu steuern. Die Relevanz dieser Problematik wird an der Wirkungsweise der zur asymmetrischen Hydrierung verwendeten Rhodium-Phosphan-Katalysatoren deutlich.

Als entscheidende Zwischenstufe dieser Katalyse wird der Komplex 41 (s. Abb.34) diskutiert^{72,73,74}.

Abb.34



*Allerdings sind hier angesichts der begrenzten therm. Stabilität der Komplexe und der anscheinend hohen Aktivierungsbarriere des Isomerisierungsprozesses Zweifel an den jeweiligen angegebenen Gleichgewichts-lagen angebracht.

*s. nächste Seite

Er enthält neben dem in Form zweier Rh-H-Bindungen aktivierten Wasserstoff das zu hydrierende prochirale Olefin. Selbst bei Verwendung achiraler Phosphan-Liganden ist 41 chiral mit dem Rhodium-Atom als Asymmetriezentrum. Folglich existieren zwei stereoisomere, spiegelbildliche Formen des Komplexes. Das Olefin ist daher im Mittel zu gleichen Anteilen mit den jeweils unterschiedlichen, enantiotopen Seiten an das Metallzentrum koordiniert. Bei der nachfolgenden cis-Addition der zwei Wasserstoffe werden daher beide möglichen Konfigurationen des neuen Asymmetriezentrums mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet. Ersetzt man im Komplex 41 die achiralen durch optisch aktive Phosphangruppierungen, entstehen bei der Anlagerung des prochiralen Alkens Konfigurationsdiastereomere. Der optisch aktive Phosphan-Ligand hat dabei wesentlichen Einfluß, welche Konfiguration sich überwiegend am Rh-Atom ausbildet; d.h. die epimeren Komplexe 42a,b können zu unterschiedlichen Anteilen anfallen. Hierdurch kann eine Stereoselektivität der nachfolgenden Olefin-Hydrierung erreicht werden.

H. Brunner sieht den Nachteil dieser Systeme in dem großen Abstand der induzierenden Chiralität, die zumeist in den Seitenketten der Phosphan-Liganden (seltener an den P-Atomen) zu finden ist, zu dem sich neu bildenden Asymmetriezentrum. Eine Nivellierung oder ein teilweiser Verlust der zu übertragenden Chiralitätsinformation ist oftmals die Folge^{2a,3}.

Brunner schlug deshalb vor³, die induzierende Chiralität dorthin zu verlegen, wo die Katalyse abläuft, an das Metallzentrum. Der minimale Abstand zwischen induzierender Chiralität und prochiralem Zentrum könnte eine enorme Effizienz in der Chiralitätsinformationsübertragung bewirken.

Er verifizierte diese Vorstellungen durch neu synthetisierte Katalysator-Modellsysteme, den quadratisch-pyramidalen, chiralen $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -thioamidato- bzw. amidinato-Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^{4,5}.

**Fußnote von S.83: Der gravierende Nachteil dieses Systems ist allerdings in dem präparativ aufwendigen und schwierigen Zugang zu sehen, da die Synthesen mit Hilfe der sog. Metallverdampfungs-technik durchgeführt werden müssen.

Die Steuerung der Metallkonfiguration erfolgt durch die optisch aktiven, unsymmetrischen Chelatliganden anhand der Diastereomerenbildung. Optische Induktionen (unter Gleichgewichtsbedingungen) bis zu 98 % wurden erreicht. Ausschlaggebend sind hierbei intramolekulare Wechselwirkungen repulsiver und attraktiver Art zwischen Chelatligand und dem $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragment (s. Kap.1).

Eine Steuerung der Konfiguration des jeweiligen anderen, chiralen CpZr -Fragments beim $\text{CpZr}(1\text{-methylallyl})(\text{isopren})$ 36a ist schwerlich zu erreichen, da hierfür prinzipiell die (präparativ äußerst schwierige) Koordination eines opt. aktiven $\text{CpZr}(\text{Ligand})$ -Fragments erforderlich wäre.

Jedoch bietet auch das $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{dien})$ -System mit endo-Anordnung der offenkettigen Liganden in Analogie zu den Brunner'schen Komplexen die Möglichkeit, durch Verwendung von optisch aktiven, substituierten (und damit unsymmetrischen) zweizähligen Liganden eine Konfigurationssteuerung des jeweiligen chiralen CpZr -Fragments zu erreichen. Es ist sogar davon auszugehen, daß die Effizienz der Wechselwirkungen von opt. aktiven Liganden an $\text{CpZr}(\text{allyl})$ - bzw. $\text{CpZr}(\text{dien})$ -Fragmenten gegenüber dem sterisch relativ anspruchslosen $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragment der Brunner'schen Komplexe erheblich gesteigert ist.

Geht man nach der Standard-Synthesemethode für $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{dien})$ -Systeme vor - sukzessive Einführung der beiden zweizähligen Liganden - so sind jeweils unterschiedliche Möglichkeiten der Konfigurationssteuerung für chirale $\text{CpZr}(\text{allyl})$ - bzw. $\text{CpZr}(\text{dien})$ -Fragmente in Betracht zu ziehen.

Da der alkylsubstituierte Allyl-Ligand zuerst am Metall koordiniert wird, müßte die Steuerung der entstehenden Fragmentchiralität durch asymmetrische Induktion eines am Substituenten befindlichen opt. aktiven Restes vorgenommen werden. Zudem liegen die Aktivierungsenergien für die dynamische Allylumlagerung am CpZr -System (gleichzusetzen mit der Aktivierungsenergie für die Konfigurationsumwandlung entsprechender chiraler $\text{CpZr}(\text{alkylallyl})$ -Fragmente) und die der Epimerisierungsprozesse der Brunner'schen Thioamidato-Komplexe in der gleichen Größenordnung ($\Delta G^\ddagger = \text{ca. } 20\text{-}23 \text{ kcal/mol}$). So sollte bei der Gleichgewichtseinstellung möglicher diastereomerer Verbindungen

eventuell eine Verstärkung der asymmetrischen Induktion zu beobachten sein.

Auch die Konfigurationssteuerung des (hinsichtlich eines "Racemierungsprozesses") stabilen CpZr(dien)-Fragments sollte prinzipiell durch am substituierten Liganden befindliche opt. aktive Reste zu bewerkstelligen sein. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich jedoch dadurch, daß die Dien-Einheit erst nach dem Allyl-Liganden am Metall koordiniert wird. Somit könnte eine asymmetrische Induktion über einen an der Allylgruppierung befindlichen (im einfachsten Fall am zentralen Kohlenstoff C6) Substituenten mit opt. aktivem Rest zu erreichen sein.

Die außerordentliche Selektionsfähigkeit solcher CpZr-Fragmente bei der Koordination prochiraler Substrate, nachgewiesen bei der diastereoselektiven Bildung der Komplexe 36a(t), 37a(t), 38a(t), steht hierbei außer Frage.

Ein erhebliches Potential chiraler CpZr-Verbindungen (bzw. -Fragmente) ist unserer Meinung nach beim Einsatz in Reaktionssystemen zu erwarten, bei denen es nur auf die Nutzung einer relativen Chiralitätsinformation ankommt.

Bei Übertragung der stereochemischen Information des asymmetrischen Metallzentrums auf z.B. eine wachsende Polymerkette ließe sich die enorm hohe Reaktivität einiger homogener Ziegler-Natta-Systeme mit der Erzeugung spezifischer Selektivitätseigenschaften verbinden.

Wir haben die Effizienz chiraler CpZr(allyl)(dien)-Komplexe im Hinblick auf Stereoselektivität und Aktivität bei der homogen katalysierten Ethylen- und Propylen-Polymerisation überprüft.

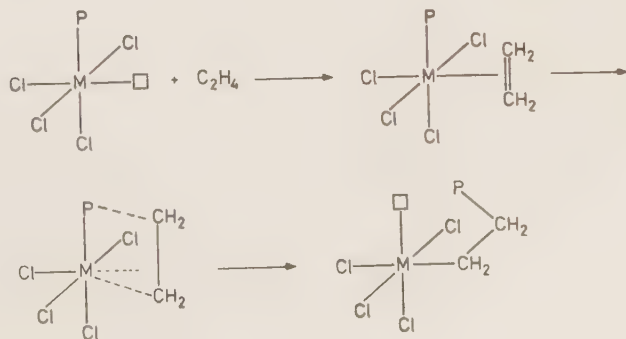
6. Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation an Monocyclopentadienyl-zirconium-Komplekxkatalysatoren

Die Steuerung der Selektivität und Reaktivität katalytischer Prozesse zur stereoregulären Olefin-Polymerisation stellt auch heute, 30 Jahre nach den Entdeckungen von Ziegler⁸⁰ und Natta⁸¹ und der erstmaligen Synthese isotaktischen Polypropylens, noch einen wesentlichen Aspekt polymerchemischer Forschung dar^{1,2}. Der Hauptgrund ist sicherlich die anhaltende Suche nach einem Verständnis der immer noch kontrovers diskutierten Reaktionsabläufe bei der Ziegler-Natta-Katalyse^{88,92}. Empirisch vorgenommene Selektivitätssteigerungen müssen deshalb bis in die Gegenwart mit Reaktivitätsreduzierungen erkaufte werden. Daher bleibt es ein Hauptanliegen chemischer Forschung, reaktive, hochstereospezifische Katalysatoren auf rationaler Basis zu entwickeln.

Der Ablauf der Olefin-Polymerisation an heterogenen Ziegler-Katalysatoren wird heute im allgemeinen auf der Grundlage des klassischen Cossee-Arlman-Mechanismus⁸² diskutiert. Der entscheidende Schritt der Katalyse beinhaltet danach die formale Insertion eines π -koordinierten Olefins in die Bindung zwischen Übergangsmetall (des Katalysatorkomplexes) und Polymerkette. Die ursprünglich geäußerte Auffassung, daß es sich um eine Olefin-Einschiebungsreaktion zwischen Hauptgruppenmetall (Aluminium) und Polymerkette handelt, also um einen zur Ziegler'schen "Aufbaureaktion"⁸³ analogen Schritt, ist heute wiederholt widerlegt worden^{84,85,86,87}.

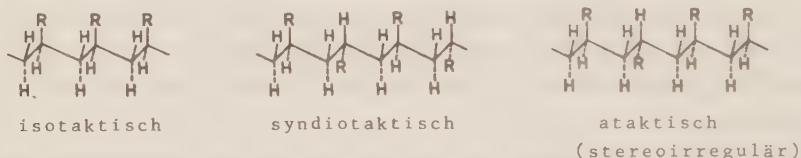
ema 21

r Cossee-Arlman-
chanismus für die
hylen-Polymerisation
atalsator: MCl_4/Alu -
niumkomponente; P =
lymerkette)



Gegenüber der Polymerisation des Ethylens (D_{2h} -Symmetrie) ist die eines α -Olefins (C_s -Symmetrie) unter stereochemischen Gesichtspunkten ungleich komplizierter. So ergeben sich wegen der unterschiedlichen Substitution der Olefin-Kohlenstoffe verschiedene Möglichkeiten der Kettenverknüpfung^{1c,84} (primäre, sekundäre Insertion). Da sich außerdem bei jedem Insertionsschritt ein neues Kohlenstoffasymmetriezentrum ausbildet, sind drei unterschiedliche Arten des stereoregulären Aufbaus der Polymerkette denkbar (s. Abb.35).

Abb.35 Mögliche Arten der Kettenstereoregularität bei Vinylpolymeren



Die Art der Kettenverknüpfung wird durch die Regioselektivität der Insertionsschritte bestimmt. Es gilt z.B. als sicher, daß bei Bildung isotaktischen Polypropylens sogenannte primäre "cis"-Insertionen stattfinden⁸⁴. Die Bindungsbildung der olefinischen Kohlenstoffe zum Metall bzw. zur Polymerkette erfolgt also von der gleichen Seite aus. Hierbei addiert sich das unsubstituierte Ende des Alkens an das Metall, während der alkylsubstituierte Kohlenstoff an die wachsende Polymerkette gebunden wird. Als Übergangszustand ist ein aktivierter Vierzentren-Komplex vorgeschlagen worden (s. Abb.36)^{82,84,89,90}.

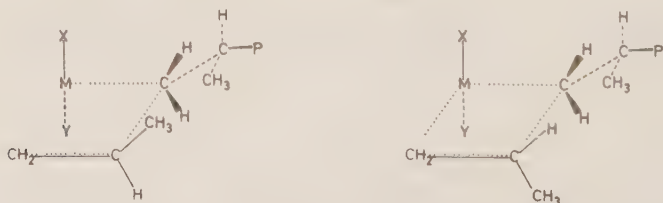


Abb.36 Aktivierter Vierzentren-Komplexe bei der Propylen-Polymerisation (mit Koordination der beiden prochiralen Seiten des Olefins)

Unter diesen Verknüpfungsbedingungen hängt die Kontrolle der Kettenstereoregularität von der Fähigkeit der katalytischen Zentren ab, die unterschiedlichen prochiralen Seiten (RE u. SI) des Propylens bei der Koordination unterscheiden zu können. Eine hinreichende Voraussetzung hierfür ist Chiralität des katalytischen Zentrums, d.h. in diesem Fall des Übergangsmetalls⁹².

Durch das Metallasymmetriezentrum werden die prochiralen Seiten des α -Olefins diastereotop, so daß sich bei dessen Koordination eine energetische Präferenz für eine bestimmte Seite ergibt. Da die beiden möglichen Metallkonfigurationen (R,S) jeweils verschiedene prochirale Seiten des Monomeren bevorzugen, ist es unerheblich, ob ein optisch aktiver oder racemischer Metallkatalysator eingesetzt wird. Bei der oben beschriebenen, festgelegten Regio-selektivität der Verknüpfungsschritte wird damit die einheitliche Konfiguration der sich neu ausbildenden Kohlenstoffasymmetriezentren durch die Konfiguration des jeweiligen Metallzentrums bestimmt. Hieraus resultiert isotaktisches Polypropylen.*

Aufgrund dieses Sachverhalts beabsichtigten wir, unsere neu synthetisierten CpZr-Systeme im Zusammenwirken mit Aluminiumkomponenten (insbesondere den Sinn'schen oligomeren Methylaluminoxanen) auf eine mögliche Aktivität und Stereoselektivität bei der homogen katalysierten Olefin-Polymerisation zu überprüfen.** Die ausgeprägten, sterisch bedingten, intramolekularen Ligandenwechselwirkungen chiraler CpZr(1-methylallyl)(isopren)-Komplexe und die daraus resultierende hochdiastereoselektive Produktbildung ließen uns deren Einsatz in der Ziegler-Natta-Katalyse aussichtsreich erscheinen.

*Bei der Erzeugung syndiotaktischen Polypropylens durch den einzigen bisher bekannten Übergangsmetallkatalysator $VCl_4/AlEt_2Cl$ (Anisol) bei tiefer Temperatur ($-78^\circ C$) soll die Konfigurationsfestlegung der C-Asymmetriezentren durch sterische Wechselwirkung des Monomeren mit dem Asymmetriezentrum der letzten Polymerketten-Einheit erfolgen^{84,91}.

**Unseres Wissens ist noch kein homogener Ziegler-Katalysator bekannt, der isotaktisches Polypropylen liefert.

Die von Sinn et al.^{6,7} Ende der siebziger Jahre entwickelten Katalysatoren zur Olefin-Polymerisation setzen sich aus Metallocen-Komplexen der IVB-Elemente (Ti, Zr, Hf) sowie oligomeren Methylaluminoxanen (als Cokatalysatoren) zusammen (s. Kap.1). Der im Gegensatz zu den technisch gebräuchlichen, heterogenen Systemen in Kohlenwasserstoffen vollständig lösliche neue Katalysator-Typ zeichnet sich in erster Linie durch besonders hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten bzw. -aktivitäten aus. So konnten bei der Ethylen-Polymerisation bei Übergangsmetallkonzentration von weniger als 10^{-7} mol/l (und ca. 10^3 fachem Konzentrationsüberschuß der Aluminiumkomponente) Katalysatoraktivitäten von $3 \cdot 10^6$ g Polyethylen/g Zr·h·bar erzielt werden. Unter der Annahme, daß jeder Metallkomplex ein aktives Zentrum bildet, müssen folglich pro Sekunde 20.000 (!) Monomerinsertionen stattfinden. Die Steuerung des Polyethylen-Molekulargewichts ist hauptsächlich durch Wahl der Polymerisationstemperatur im Bereich von 0°- 100°C in weiten Grenzen (10^3 - 10^6) möglich.

Auch α -Olefine lassen sich durch die Sinn'schen Katalysatorsysteme mit hoher Geschwindigkeit polymerisieren. Jedoch werden hierbei nur ataktische Polymere erhalten^{6,7}.

Das von Sinn als Cokatalysator verwendete oligomere Methylaluminoxan läßt sich durch die gesteuerte Reaktion von Trimethylaluminium mit H_2O in relativ guten Ausbeuten darstellen.

Schema 22



Als "Hydrolyse"-Reagenzien dienen hierbei Hydrate anorganischer Metallsalze ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Die Länge der entstehenden Aluminoxan-Ketten läßt sich nach Sinn et al. durch die Wahl des jeweiligen Metallsalzes als auch durch die Synthesebedingungen (Temperatur, Solvens) beeinflussen^{6c,d}.

Das von uns nach der Kupfersulfat-Methode synthetisierte Methylaluminoxan dürfte demnach Ketten mit ca. 5-12 ($-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)-Einheiten enthalten. Das zur Olefin-Polymerisation verwendete Produkt

wurde, außer durch sein ^1H -NMR-Spektrum, nicht weiter charakterisiert.

6.1 Ethylen-Polymerisation an Monocyclopentadienylzirconium-Komplekxkatalysatoren

Folgende CpZr-Komplexe wurden auf ihre Aktivität bei der Ethylen-Polymerisation in homogener Phase untersucht:

CpZr(allyl)(CH₃)₂ 25, CpZr(allyl)(butadien) 26a und CpZr(allyl)₃ 22.

Die Polymerisationsversuche wurden in einem stopfbuchslosen 0.5 l Glasautoklaven (mit Magnetrührwerk) der Fa. Büchi in Toluol bei 2 bar Ethylen Druck durchgeführt.

Die Komplexe 22, 25, 26a allein erwiesen sich unter diesen Bedingungen als polymerisationsinaktiv. Auch Versuche mit (CH₃)₃Al oder Al(CH₃)_nCl_{3-n} als Cokatalysator blieben erfolglos.

Erst im Zusammenwirken mit einem Überschuß Methylaluminoxan (bezogen auf (-Al(CH₃)-O-)-Einheiten) ergeben diese CpZr-Komplexe hochaktive Ziegler-Katalysatoren. Nach Zugabe der Übergangsmetallverbindungen zum bereits im ethylengesättigten Solvens gelösten Methylaluminoxan setzt unter einem Gasdruck von 2 bar nach einer Induktionsperiode von 1-2 Min. eine schnelle, sehr exotherm ablaufende Polymerisation ein. Dabei ist trotz intensiver Außenkühlung (5°C) des Reaktionsgefäßes teilweise ein Temperaturanstieg um bis zu 30°C zu beobachten. Zumeist mußten die Versuche nach 20 Min. abgebrochen werden, da große Mengen ausgefallenen Polyethylens ein weiteres wirksames Rühren der "Lösung" verhinderten und dadurch die Ethylenzufuhr nur noch diffusionskontrolliert erfolgte.

Das beim Einsatz der CpZr-Katalysatoren 22, 25, 26a (in Verbindung mit Methylaluminoxan als Cokatalysator) anfallende PE-Polymerisat besitzt laut IR-Spektrum (s. Abb.37) lineare, kaum verzweigte Kettenstrukturen.

Deutlich wird dies insbesondere am Fehlen der bei verzweigtem Hochdruckpolyethylen bei 1375 cm⁻¹ auftretenden

Tabelle 14

Ethylen-Polymerisationsversuche: Gesamtvolumen Toluol = 350ml, auf 5°C thermostatisiert;
2 bar Ethylen Druck (konstant); Rührergeschwindigkeit: 1500 UPM

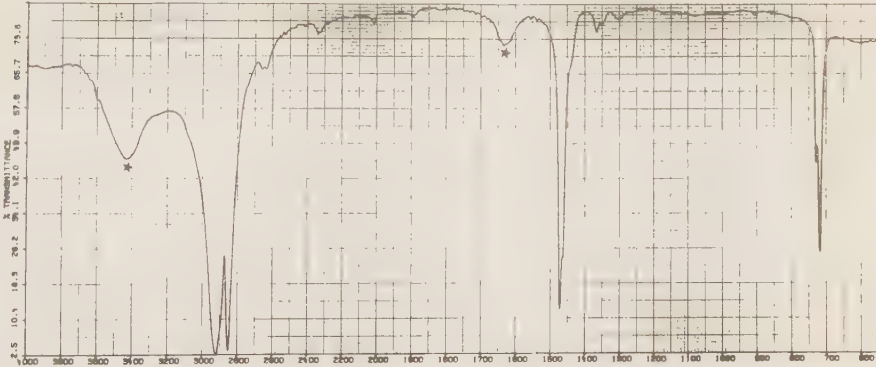
Zirconiumkomplex	25	25	25	26a	22	22
eingesetzte Menge des Zr-Komplexes	120mg = 0.53mmol	98mg = 0.43mmol	53mg = 0.23mmol	53mg = 0.21mmol	39mg = 0.14mmol	39mg = 0.14mmol
Cokatalysator	(CH ₃) ₃ Al	Methyl- aluminoxan	Methyl- aluminoxan	Methyl- aluminoxan	Methyl- aluminoxan	(CH ₃) ₃ Al
eingesetzte Menge des Cokatalysators ^{a)}	3750mg = 52mmol	1100mg = 18mmol	300mg = 5.2mmol	490mg = 8.5mmol	390mg = 6.7mmol	3000mg = 42mmol
Zr : Al-Verhältnis	1 : 99	1 : 44	1 : 22	1 : 40	1 : 48	1 : 299
Konzentration des Zr-Komplexes in Lösung (mmol/l)	1.5	1.2	0.66	0.6	0.4	0.4
Temperaturanstieg ΔT in °C (während des Versuchs)	--	17	8	30	17	--
Versuchsdauer	2h	1h	1h	20Min.	20Min.	2h
Ausbeute PE (g)	--	26.3	13.4	20.7	14.5	--
M _η (PE)	--	ca. 300.000	ca. 800.000	ca. 650.000	ca. 550.000	--
Schmelzpunkt (PE) in °C	--	133.4	136.3	134.7	135.8	--
Kristallinitätsgrad (PE) in %	--	71.5	67.9	70.6	70.8	--
Struktur (PE)	--	linear	linear	linear	linear	--
Katalysatoraktivität (g PE/g Zr·h·bar)	--	335	315	1615	1709	--

a) Angaben bezogen auf (-Al(CH₃)₃-O)-Einheiten

Deformationsschwingungsbande der relativ häufig vorhandenen CH_3 -Gruppen. Das Spektrum unseres linearen Polyethylens wird vielmehr von den typischen Schwingungen der $-\text{CH}_2-$ Einheiten geprägt. Sie verursachen starke Absorptionsbanden bei 2924 cm^{-1} (asymmetrische $-\text{CH}_2$ -Streckschwingungen), 2850 cm^{-1} (symmetrische $-\text{CH}_2$ -Streckschwingung), $1473, 1463\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung) und $731, 720\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2$ -Pendelschwingung).⁹³

Abb.37

-Spektrum
s PE-Poly-
risats
atalysator:
/Methylalu-
minoxan)
H₂O

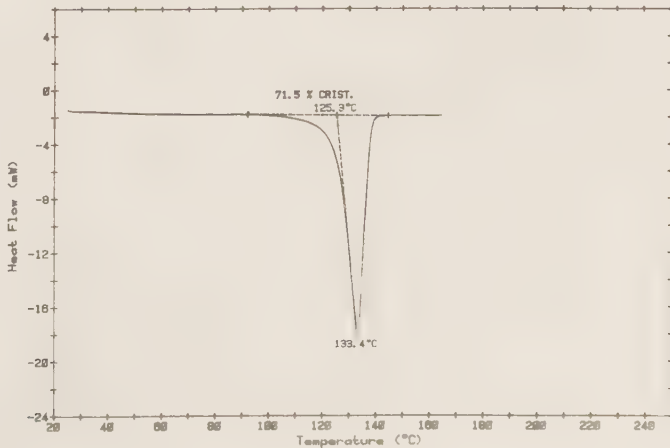


Mit Kristallinitätsgraden von ca. 70 % und Schmelzpunkten von $133^\circ - 136^\circ\text{C}$ (DSC-Analyse) liegt typisches Niederdruckpolyethylen vor.

In Abb.38 ist das differentialkalorimetrische Thermogramm einer PE-Probe (Katalysator: $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ 25 /Methylaluminoxan) wiedergegeben.

Abb.38

DSC-Thermogramm
des synthetisierten
Polyethylens



Das Maximum des Schmelzpeaks wird als Schmelztemperatur T_m definiert, während die auf die Nulllinie extrapolierte Tangente an den oberen Anstieg der Schmelzkurve die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m° (Gleichgewicht: Kristall/Schmelze) angibt. Der Kristallinitätsgrad (71.5 %) läßt sich aus der Schmelzenthalpie der Probe, die proportional zur Fläche des Schmelzpeaks ist, berechnen⁹⁶.

Die Größe der viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte M_η (300.000 - 800.000) läßt eine Abhängigkeit vom jeweiligen CpZr-Komplex und in starkem Maße von der Polymerisationstemperatur erkennen. Analog zu den Sinn'schen Systemen nimmt das Molekulargewicht offenbar mit steigender Temperatur ab (s. Tabb.14).

Bei der Zugabe des jeweiligen Zr-Komplexes zur toluolischen, ethylengesättigten Methylaluminoxan-Lösung machten wir eine Beobachtung, die den homogenen Charakter dieser Katalyse zunächst in Frage stellte. Eine spontan auftretende, bräunliche Verfärbung der Toluollösung deutete auf eine Reaktion zwischen den beiden Metallkomponenten hin. Eine gleichzeitig zu registrierende, während der Induktionsperiode sich verstärkende Trübung der flüssigen Phase ließ die Vermutung zu, daß der gebildete Mischkatalysator aus der Lösung ausgefallen war und die Polymerisation durch dessen fein verteilte Partikel (kolloidale Lösung?) erfolgte.

Um diesem Problem nachzugehen, haben wir eine toluolische Lösung von 25 mit einer äquimolaren Menge Methylaluminoxan (bezogen auf $(-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$ -Einheiten)* bei tiefer Temperatur umgesetzt und das nach einiger Zeit ausfallende Produkt isoliert. Die in Form eines bräunlich-grauen Festkörpers anfallende, pyrophore, bei Raumtemperatur im Gegensatz zu 25 stabile Substanz 47 ist in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen völlig unlöslich. Die C-H-Zr-Al-Analyse von 47 ergab ein statistisches Verhältnis von ca. einem CpZr(allyl)- $(\text{CH}_3)_2$ -Molekül auf sieben $(-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$ -Einheiten. Dies läßt im Mittel die Anbindung eines CpZr-Moleküls an eine Aluminoxan-Kette vermuten.

47 erwies sich allerdings unter den üblichen Bedingungen (Toluol, Raumtemperatur, 2 bar Ethylendruck) als polymerisationsinaktiv.

*Durch die Vermeidung eines Aluminoxan-Überschusses wurde gewährleistet, daß das statistische Zr/Al-Mindestverhältnis der Additionsverbindung zu analysieren war.

Dies legt die Annahme nahe, daß geringe Mengen einer toluollöslichen Spezies, auf dessen Existenz die tiefbraune Färbung des bei der Isolierung von 47 zurückbleibenden Solvens hindeutet, für die Polymerisationsfähigkeit der Zr-Al-Komplexmischungen verantwortlich sind.

Sollte dies zutreffen, stellen die aus den Polymerisationsversuchen berechneten Katalysatoraktivitäten (berechnet auf der Basis der eingesetzten Katalysatorkomponenten) nur eine untere Grenze dar. Die gefundenen Werte sind ohnehin durch willkürlich gewählte Übergangsmetallkonzentrationen und der jeweiligen Überschußkonzentration des Cokatalysators Methylaluminoxan im Vergleich zu anderen Systemen (s. Tab.15) relativ niedrig. Eine Optimierung der Versuchsbedingungen (das betrifft insbesondere das Verhältnis Katalysator/Cokatalysator und die Polymerisationstemperatur) sollte hierbei zu einer signifikanten Verbesserung der Katalysatoraktivität führen. Im Gegensatz zu den Sinn'schen Systemen ist allerdings bemerkenswert, daß die getesteten CpZr-Komplexe schon bei nur 2ofachem Konzentrationsüberschuß des Cokatalysators Methylaluminoxan eine beachtliche Aktivität zeigen; die Metallocen-Derivate der IVB-Elemente benötigen dagegen den 100fachen Überschuß der Aluminiumkomponente.

Tabelle 15

Katalysator	Aktivität	Temp.	Ref.	
CpZr(allyl) ₃ ^{a)}	1709 ^{c)}	20°C	--d)	Katalysatoraktivitäts- werte einiger Ziegler- Katalysatoren für die Ethylen-Polymerisation
Cp ₂ Ti(CH ₃) ₂ ^{b)}	11150	20°C	6c,d	
Cp ₂ Zr(CH ₃) ₂ ^{b)}	13150	20°C	6c	
Cp ₂ Zr(CH ₃) ₂ ^{b)}	310000	70°C	6c	
TiCl ₄ /Cokatal.	208000	60°C	6c	
Träger: Mg(OH)Cl				

- a) Cokatalysator: Methylaluminoxan ca. 30ofache Überschußkonzentration); b) Cokatalysator: Methylaluminoxan (ca. 100ofache Überschußkonzentration); c) Katalysatoraktivität in g PE/g Übergangsmetall·h·bar;
d) diese Arbeit

6.2 Propylen-Polymerisation an Monocyclopentadienylzirconium-Komplekxkatalysatoren

6.2.1 Polymerisation mit achiralen CpZr-Komplexen

Um die generelle Fähigkeit von CpZr-Verbindungen zu überprüfen, im Zusammenwirken mit Methylaluminoxan Propylen zu polymerisieren, haben wir zunächst Komplexe eingesetzt, deren nachgewiesene achirale Struktur nicht die Möglichkeit bieten sollte, eine stereochemische Information auf die wachsende Polymerkette zu übertragen. Eventuelle (graduelle) Unterschiede in der stereochemischen Beschaffenheit zwischen dem hierbei anfallenden PP-Polymerisat und dem noch durchzuführender Versuche mit chiralen CpZr-Verbindungen als Katalysatorvorläufer sollten so leichter zu entdecken sein.

Zum Einsatz kamen dabei $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ 25 und $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a. Die Versuche wurden in einem 0.2l Stahllautoklaven in toluolischer Lösung bei ca. 8 bar Propylendruck vorgenommen. Die in Toluol gelösten Übergangsmetallkomplexe wurden (bei Thermostabilität gekühlt) unter Schutzgas (Argon) in eine vorgelegte toluolische Methylaluminoxan-Lösung transferiert (Temperatur ca. 20°C). Die Aluminiumkomponente lag hierbei in einer ca. 30 - 90fachen Überschußkonzentration vor (s. Tab.16). Anschließend wurden 8 bar Propylen aufgepreßt und die Polymerisationslösung, die sich rasch um bis zu 20°C erwärmte, für 20Min. - 4h gerührt.

Beide Systeme erwiesen sich unter diesen Bedingungen als polymerisationsaktiv. Das entstandene Polypropylen (PP) war toluollöslich und fiel nach üblicher Aufarbeitung (Methanol/HCl) als farbloses, hochviskoses Öl an. Es handelte sich um ataktisches Polypropylen.

6.2.2 Spektroskopische Charakterisierung des PP-Polymerisats

In Abb.39 ist das IR-Spektrum eines PP-Polymerisats, synthetisiert am Katalysatorsystem $\text{CpZr(allyl)(butadien)/Methylaluminoxan}$, wiedergegeben.

Wesentlich für die Erkennung der ataktischen Kettenstruktur ist nach Hummel⁹⁴ das Auftreten nur einer breiten CH_3 -Deformations-

schwingungsbande bei 972 cm^{-1} (m). Syndiotaktisches Polypropylen zeigt bei dieser Wellenlänge eine Bandenaufspaltung ($977, 964\text{ cm}^{-1}$), während isotaktisches Polypropylen eine zusätzliche Absorption bei 998 cm^{-1} (m) aufweist. In den IR-Spektren dieser stereoregulären Polypropylene erscheinen zudem $\text{-CH}_2\text{-}$ -Deformationsschwingungen bei 867 cm^{-1} (syndiotaktisch) und 841 cm^{-1} (isotaktisch)⁹⁵, die beim ataktischen Polymeren (s. Abb.39) nicht auftreten.

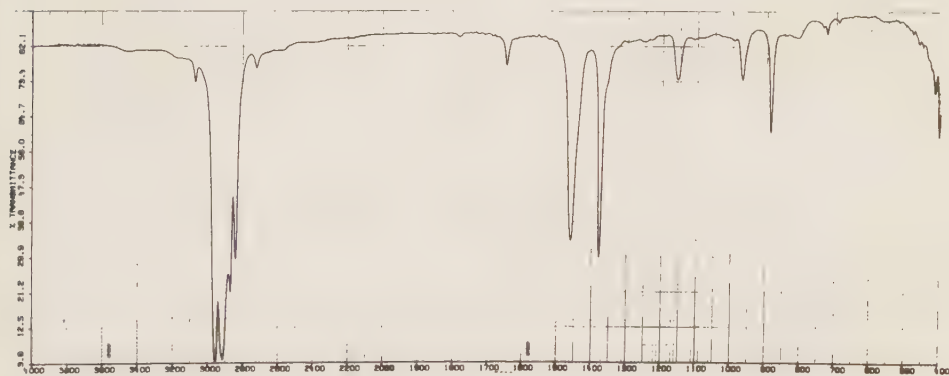


Abb.39 IR-Spektrum des synthetisierten Polypropylens
(Katalysator: 26a/Methylaluminoxan)

Das vom System 26a/Methylaluminoxan gebildete stereoirreguläre Polypropylen ist allerdings regelmäßig Kopf-Schwanz-verknüpft. Das geht aus dem Fehlen von signifikanten Absorptionen entsprechender Deformationsschwingungen von $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ Einheiten (752 cm^{-1}) und der beiden CH_3 -Gruppen benachbarter Methinkohlenstoffe (1133 cm^{-1}) hervor⁹⁴. Zusätzlich sind im IR die Banden von Vinyl-Endgruppen bei 1560 cm^{-1} (m) und 890 cm^{-1} (m) (typisch für geminal disubstituierte Diene) zu erkennen.

Abb.40 zeigt das breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 24°C) des ataktischen Polypropylen (Katalysator 26a/Methylaluminoxan).

Man erkennt Signale olefinischer Kohlenstoffatome bei $\delta=144.8$ (s) und 111.3 (t). Die Shiftlage ist charakteristisch für eine geminal disubstituierte Vinyliden-Endgruppierung des Polypropylens⁹⁷. Einen der

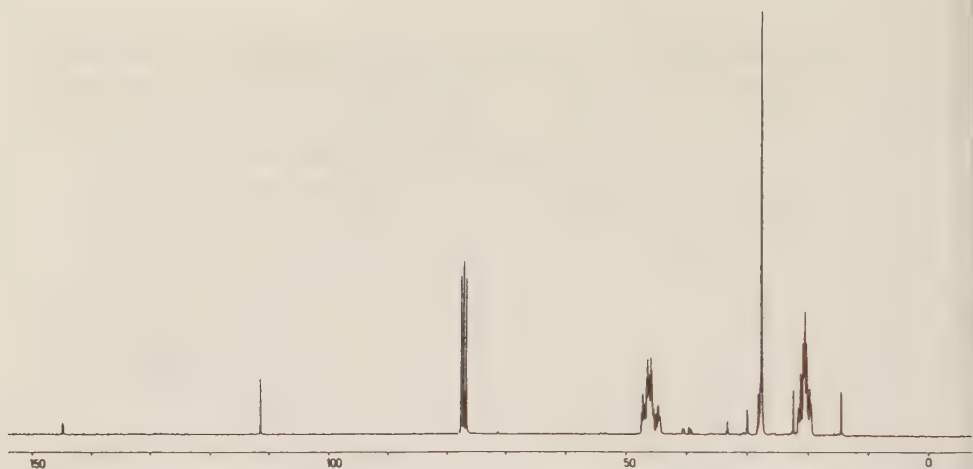


Abb.4o ^{13}C -NMR-Spektrum des ataktischen Polypropylens
(75.4 MHz; CDCl_3 ; 24°C)

Substituenten stellt die mit ihrem C-Atom bei $\delta=22.3$ (q) absorbierende Methylgruppe, den anderen die Polymerkette dar. Zusätzlich ist das Kohlenstoffresonanzsignal der endständigen CH_3 -Gruppe eines offenkettigen Alkans bei $\delta=14.4$ (q) zu entdecken.

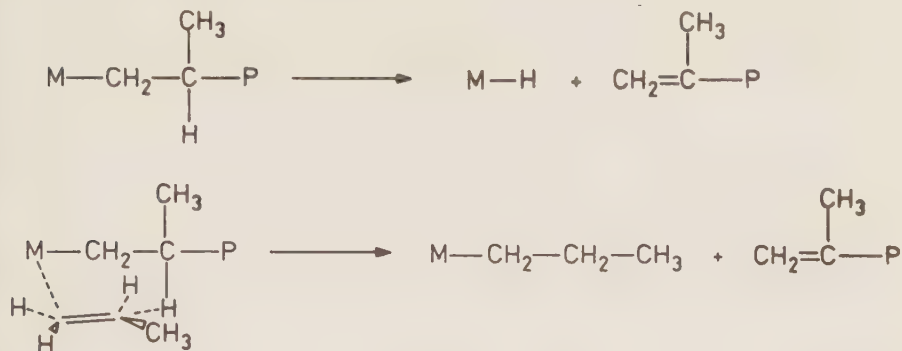
Bei $\delta=20.4$, 27.6 und 45.9 befinden sich die Absorptionen der Methyl-, Methin- und Methylenwasserstoffe des Polypropylens. Die komplizierte Aufspaltung und Vielfalt der Signale sind typisch für ataktische Kettenstrukturen. Eine Zuordnung der Resonanzen durch Heptaden-Analysen erfolgt im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Durch achirale CpZr -Komplekxkatalysatoren wird also im Zusammenwirken mit Methylaluminoxan als Cokatalysator bei der Propylen-Polymerisation nur vollkommen ataktisches Polymerisat gebildet.

6.2.2.1 Diskussion der Polypropylen-Kettenstruktur anhand möglicher Polymerisationsvorgänge

Das Auftreten der geminal disubstituierten, vinylidenischen Polypropylen-Endgruppierung ist mit den für Ziegler-Natta-Katalysen typischen Kettenabbruchsreaktionen zu erklären (s. Schema 23).

Schema 23 Typische Kettenabbruchsreaktionen bei der Ziegler-Natta-Katalyse



Die Substitutionsart der vinylidenischen Endgruppierung ist nur bei einer sogenannten "Primärinsertion" des Monomeren (s. Diskussion Seite 88/89) zu erklären. Eine "Sekundärinsertion" mit Verknüpfung des methylsubstituierten Propylenkohlenstoffs an das Übergangsmetall hätte bei Kettenabbruch unweigerlich die Bildung vicinal disubstituierter, olefinischer Endgruppen $(\text{CH}_3(\text{H})-\text{C}=\text{C}-(\text{H})\text{R})$ zur Folge gehabt^{1b,c,84,95}.

Die beim Kettenabbruch entstehende metallorganische Spezies (M-H, M-alkyl) kann durch Insertion weiterer α -Olefinmoleküle neue Polymerketten aufbauen. Derart gebildetes Polypropylen besitzt an dem zum Katalysatorzentrum entgegengesetzten Kettenende eine n-Propylgruppierung. Ihr Vorhandensein erklärt das Resonanzsignal für den Kohlenstoff einer endständigen Alkan- CH_3 -Gruppe* ($\delta=14.4$).

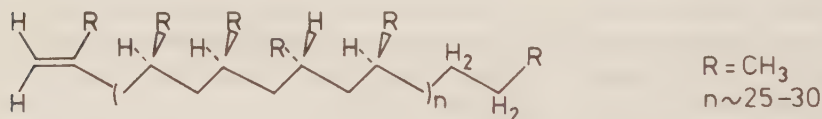
Da die Integrale der Endgruppensignale bei $\delta=111.3$, 22.3 und 14.4 im Verhältnis 1:1:1 stehen, läßt sich hieraus die Linearität der ataktischen Kettenstruktur ablesen.

Weiterhin läßt sich aus dem Vergleich der Integrale der Polymerketten mit denen der Endgruppenkohlenstoffe (bei geringer Kettenlänge) das ungefähre durchschnittliche Molekulargewicht der Polypropylenkette bestimmen. Das Verhältnis beträgt im Falle des Katalysatorsystems

*Die CH_3 -Kohlenstoffshiftlage deckt sich hervorragend mit dem nach der Grant-Paul-Beziehung für die chem. Verschiebung offenkettiger Alkane berechneten Wert von $\delta=14.5$ ⁹⁸.

25/Methylaluminoxan ca. 1:25 (s. Tab.16), so daß bei Addition der beiden Endgruppen von einem Molekulargewicht M_{NMR} von ca. 1200 ausgegangen werden kann. Folglich sind durchschnittlich rund 30 Propylenmoleküle bis zum Kettenabbruch insertiert worden. Nimmt man an, daß jedes Übergangsmetallatom ein katalytisch aktives Zentrum dargestellt hat, kann man aus dem Molverhältnis des gebildeten Polypropylens (Ausbeute/Molekulargewicht) zur eingesetzten Katalysatormenge die erfolgten Kettenübertragungsreaktionen pro Metallzentrum berechnen. Im Falle des obigen Systems ergeben sich demzufolge mindestens 60 Kettenübertragungen pro Zr-Atom. Der Grund für die wachsende kinetische Labilität der M-C-Bindung bei zunehmender Kettenlänge ist aus den vorliegenden Daten noch nicht zu ersehen.

Abb.41 Struktur des vom Katalysatorsystem 26a/Methylaluminoxan gebildeten, ataktischen Polypropylens



6.2.3 Propylen-Polymerisation mit chiralen CpZr-Komplexen

6.2.3.1 Polymerisation mit chiralen CpZr-Komplexen, die eine labile Metallkonfiguration aufweisen

CpZr(allyl)₃ 22 besitzt im Kristall eine chirale, von einem Oktaeder abgeleitete Komplexstruktur. Das Metallasymmetriezentrum unterliegt allerdings laut Protonenspektrum (60 MHz) in Lösung schon bei sehr tiefer Temperatur durch das dynamische Verhalten der Allyl-Liganden einer schnellen Konfigurationsumwandlung.

Auch das fluktuierende Verhalten des unsymmetrischen Allyl-Liganden des chiralen CpZr(1-methylallyl)(butadien)-Komplexes 32a in Lösung und damit die Konfigurationsumkehr des Metallzentrums

wird bei höheren Temperaturen im 60 MHz-Protonenspektrum aufgedeckt.

22 und 32a sind folglich nur dann in der Lage, ihre relative Chiralitätsinformation auf eine wachsende Polypropylenkette zu übertragen, wenn das Kettenwachstum schneller als die Geschwindigkeit der intramolekularen Allylumlagerung ist.

Die Versuche mit 22 und 32a zur Propylen-Polymerisation wurden wiederum mit Methylaluminoxan als Cokatalysator, in Toluol und unter 8 bar Propyldruck bei Raumtemperatur durchgeführt. Ergebnis: Sowohl 22 als auch 32a produzieren unter diesen Bedingungen nur ataktisches Polypropylen, das sich von den Polymerisaten der Versuche mit achiralen CpZr-Komplexen (25, 26a) nicht unterscheidet (s. Tab.16).

Die Gründe für dieses Resultat können einmal in der schon erwähnten, intramolekularen, zur raschen Konfigurationsumkehr am Zr-Atom führenden Allylumlagerung gesehen werden.

Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die die Komplexasymmetrie bedingenden Strukturelemente bei der Anbindung an den Cokatalysator durch Ablösung oder Veränderung verlorengehen.

Weitergehende Aufschlüsse über diese Problematik versprochen wir uns deshalb von Polymerisationsversuchen mit den CpZr-Komplexen, deren Chiralitätseigenschaften auch durch schnelle Allylumlagerungen allein nicht beeinflußt werden.

6.2.3.2 Polymerisation mit chiralen, konfigurationsstabilen CpZr-Komplexen

Die Konfiguration des chiralen CpZr(η^4 -isopren)-Fragments von 33a und 36a bleibt unabhängig von einem dynamischen Verhalten der Allyl-Einheiten erhalten. Die Komplexe bieten also gute Voraussetzungen, um bei intaktem Vorliegen des asymmetrischen Strukturelements stereo-reguläre Kettenstrukturen aufzubauen.

Die Propylen-Polymerisationsversuche mit diesen Substanzen wurden in Toluol bei Raumtemperatur unter 8 bar Gasdruck mit Methylaluminoxan als Cokatalysator durchgeführt (s. Tab.16).

Tabelle 16

Propylen-Polymerisationsversuche: Gesamtvolumen Toluol = 100ml; Temperatur bei Reaktionsbeginn:
ca. 20°C; 8 bar Propyldruck; Cokatalysator: Methylaluminoxan

Zirconiumkomplex	25	26a	33a	32a	36a	22
eingesetzte Menge des Zr-Komplexes	84mg = 0.37mmol	25mg = 0.099mmol	35mg = 0.13mmol	35mg = 0.13mmol	29mg = 0.1mmol	50mg = 0.18mmol
eingesetzte Menge an Methylaluminoxan ^{a)}	750mg = 13mmol	180mg = 3.1mmol	210mg = 3.6mmol	220mg = 3.8mmol	240mg = 4.1mmol	900mg = 16mmol
Zr : Al-Verhältnis	1 : 35	1 : 31	1 : 28	1 : 29	1 : 41	1 : 87
Konzentration des Zr-Komplexes in Lösung (mmol/l)	3.7	0.99	1.3	1.3	1	1.8
Temperaturanstieg ΔT in °C ^{b)} (während des Versuchs)	15	5	10	10	10	20
Versuchsdauer	4h	20Min.	2h	3h	4h	1.5h
Ausbeute PP (g)	27	1.5	4	7	6.5	22
Struktur (PP)	atakt. PP*	atakt. PP*	atakt. PP*	atakt. PP*	atakt. PP*	atakt. PP
M _{NMR} (PP)	ca. 1200	ca. 1200	ca. 1200	ca. 1200	ca. 1200	--
Katalysatoraktivität (g PP/g Zr·h·bar)	25.1	62.0	21	24	22	114.6

a) Angaben bezogen auf (-Al(CH₃)-O-)-Einheiten; b) Schätzungen

*mit vinylidenischen Endgruppen

Auch in diesen Fällen wurde jeweils ein vollkommen ataktisches PP-Polymerisat gebildet, das -nach IR- und ^{13}C -NMR-Analyse- von dem der Versuche mit 25, 26a, 32a bzw. 22 nicht zu unterscheiden ist.

Dieses Ergebnis legt die Annahme nahe, daß die Stereochemie der chiralen Zr-Komplexe bei der einleitenden Reaktion mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan durch Ablösung oder Veränderung ihrer asymmetrischen Strukturelemente verlorengeht.

Hinweise auf derartige Reaktionen erhielten wir bei der Überprüfung der Reaktivität von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a gegenüber Trimethylaluminium (s. nächstes Kap. 6.3).

5.3 Reaktionsverhalten von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a,b und $\text{CpZr(allyl)-(CH}_3)_2$ 25 gegenüber Trimethylaluminium

Wie die Versuche zur Propylen-Polymerisation zeigten, reagieren die asymmetrischen Strukturelemente der verwendeten CpZr -Komplexe mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan unter Verlust ihrer charakteristischen Chiralitätseigenschaften.

Auf die sicherlich wünschenswerte Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten der oligomeren Aluminiumkomponente haben wir aber nach Vorversuchen wegen der äußerst schwierigen spektroskopischen Charakterisierung der Substanz (u.a. besitzt das ^1H -NMR-Spektrum von Methylaluminoxan nur sehr begrenzte Aussagekraft!) im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Es erschien uns jedoch in diesem Zusammenhang von Interesse, das Reaktionsverhalten einiger CpZr -Komplexe gegenüber Trisalkylaluminium-Verbindungen zu überprüfen und eventuell Hinweise auf die Struktur möglicher Zr-Al-Addukte zu erhalten.

Wir haben die $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ -Isomeren 26a,b sowie $\text{CpZr(allyl)-(CH}_3)_2$ 25 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ in toluolischer Lösung umgesetzt und die Reaktionen NMR-spektroskopisch verfolgt.

Dabei stellte sich zunächst heraus, daß augenscheinlich nur CpZr -Komplexe mit exo-Anordnungen der offenkettigen π -Liganden (25, 26b) mit Trimethylaluminium reagieren.

6.3.1 Reaktion von $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ 25 mit AlMe_3

25 reagiert mit AlMe_3 schon bei tiefen Temperaturen (-78°C) spontan zu einem thermolabilen 1:1-Addukt 48 (Zersetzung oberhalb -10°C unter Methanabspaltung).

In den Protonenspektren von 48 (Toluol-D_8) fällt zunächst die gegenüber 25 nahezu identische Shiftlage der Cp- und Allyl-Protonen auf. Dagegen weist ein einziges breites Absorptionssignal für sämtliche Methylgruppen (also die aus der Übergangsmetall- wie aus der Hauptgruppenmetallkomponente) von 48 (oberhalb -60°C ; 60 MHz) auf rasch verlaufende intra- und (bei überschüssigem AlMe_3) intermolekulare Austauschprozesse hin. Diese können unterhalb -70°C eingefroren werden. Dabei werden für die Methylgruppen des Addukts drei verbreiterte Singulets im Verhältnis 1:2:2 registriert (-80°C , $\delta=0.36$, 0.22 , -0.21). Aufgrund dieser Beobachtung schlagen wir für 48 die in Abb.42 wiedergegebene Struktur vor.*

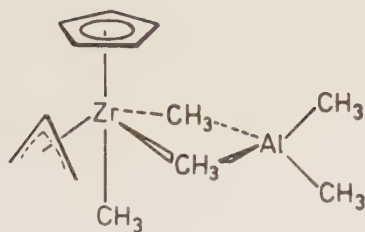
6.3.2 Reaktion von $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a,b mit AlMe_3

Das thermodynamisch stabilere endo-Isomere 26a ist in einem untersuchten Temperaturintervall von 20°C - -80°C gegenüber der Aluminiumkomponente inert.

Wird diese Reaktionsmischung, die Zr- und Al-Verbindung im Verhältnis 1:1 enthält, photolysiert, so reagiert das gebildete exo-Isomere 26b spontan mit AlMe_3 zu einer sehr thermolabilen Zr-Al-Verbindung 44. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn man $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ nachträglich zum vorher generierten Photoisomeren 26b gibt.

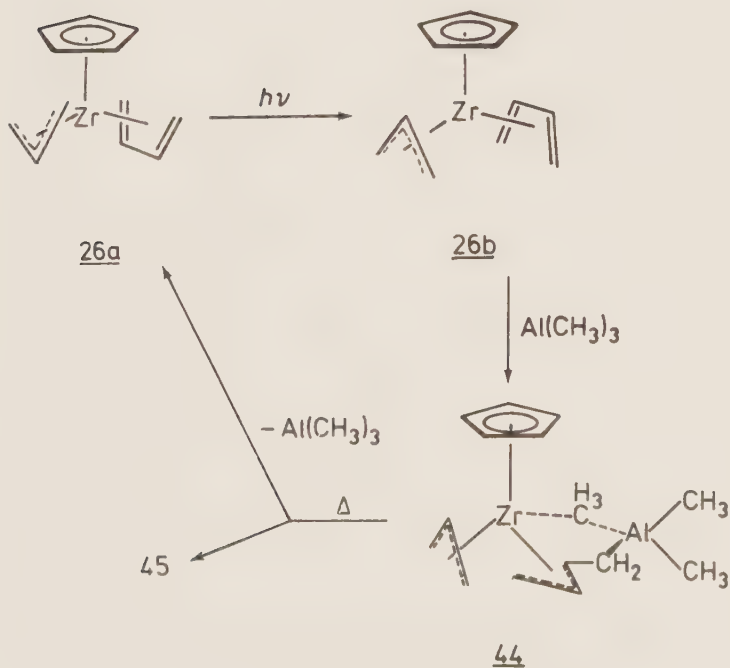
Oberhalb -30°C zersetzt sich das Addukt 44. Hierbei konkurrieren zwei Folgereaktionen miteinander: a) Umlagerung in einen zweiten, ebenfalls thermolabilen Zr-Al-Komplex 45 (Zersetzung oberhalb -10°C) zu ca. 50 % und b) Zerfall in die Ausgangsverbindungen 26a (ausschließlich das endo-Isomere wird gefunden) und AlMe_3 .

*Das Addukt 48 erwies sich gegenüber Ethylen als polymerisationsinaktiv.



48

Abb.42 Strukturvorschlag für das Trimethylaluminiumaddukt von $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$



44

Schema 24 Addition von Trimethylaluminium an 26b; Strukturvorschlag für das gebildete Addukt 44

Das Protonenspektrum des Addukts 44 ist äußerst kompliziert (außerdem enthält es zusätzlich Signale der "Thermolyse"-Produkte 45 und 26a). Neben einem Cp-Singulett ($\delta=4.75$, 5H) sind die Signale einer intakten Allyl-Einheit (mit vermutlicher exo-Stellung) zu erkennen, deren Termini allerdings diastereotop sind ($\delta=4.93$ (1H, H_{meso}), 2.78, 2.62 (je 1H, H_{syn}), 1.02, 0.91 (je 1H, H_{anti})). Sodann ordnen wir die Resonanzen bei $\delta=4.60$ (1H, H_{meso}), 2.00 (1H, H_{syn} an substituiertem C-Atom), 0.80, 0.47 (je 1H, H_{syn} , H_{anti}) einer substituierten Allylgruppierung zu. Im 60MHz-Spektrum von 44 sind zudem drei unterschiedliche Methylgruppenresonanzen auszumachen (Toluol- D_8 ; -53°C , $\delta=0.12$, -0.20 , -0.38 , s, je 3H; die Signale sind im 400 MHz-Spektrum wegen auftretender Verunreinigungen nicht eindeutig zuzuordnen).

Aufgrund dieser NMR-Daten glauben wir, Vorschläge für die Reaktionsabläufe und die Molekülstruktur von 44* machen zu können.

Vermutlich handelt es sich bei der Reaktion von 26b mit AlMe_3 um eine elektrophile Addition der Aluminiumverbindung an den Butadien-Liganden des Photoisomeren, unter gleichzeitiger formaler Oxidation des Zirconium ($d^2 \rightarrow d^0$ -Konfiguration).

44 könnte eine zu CpZr(allyl)_3 22 analoge, oktaedrische, chirale Ligandenanordnung besitzen. Dabei werden je zwei Koordinationsplätze durch die Allyltermini und je eine durch den Cp-Liganden sowie eine die Zr- und Al-Atome verbrückende Methylgruppe eingenommen. Die Termini der intakten Allyl-Einheit und die zwei terminalen Al-CH_3 -Gruppen sind wegen des Metallasymmetriezentrums diastereotop. Aufgrund der Koordinationsverhältnisse beim kristallinen Komplex 22 nehmen wir an, daß die zwei Allyl-Liganden ähnlich zueinander angeordnet sind.

Beim Erwärmen von 44 wird unter AlMe_3 -Abspaltung das endo-isomere $\text{CpZr(allyl)(butadien)}$ 26a zurückgebildet sowie ein zweiter Zr-Komplex 45 generiert, dessen Struktur aus den vorliegenden Daten noch nicht abgeleitet werden konnte.

Diese Reaktion zeigt, daß Aluminiumalkyle mit CpZr(dien) -Komplexen unter Zerstörung der (η^4 -Butadien)metallkomplexstruktur reagieren können. Damit wird ein möglicher Reaktionsweg des chiralen

*Auch 44 ist gegenüber Olefinen polymerisationsinaktiv.

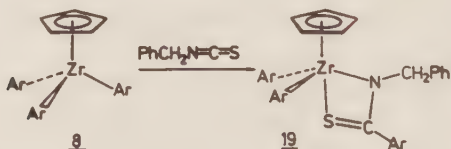
CpZr(isopren)-Fragments mit dem oligomeren Methylaluminoxan (s. Kap. 6.2) eröffnet, der zum Verlust der Chiralitätseigenschaften dieses Katalysatorvorläufers bei der Bildung des aktiven Ziegler-Natta-Systems führt.

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger, chiraler Monocyclopentadienylzirconium-Komplexe im Hinblick auf eine mögliche Verwendung bei der stereoselektiven Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation.

Für die Ausgangssubstanz unserer Synthesesequenzen CpZrCl_3 6 wurde durch Radikalkettenchlorierung von Cp_2ZrCl_2 erstmals ein bequemer präparativer Zugang eröffnet.

Arylierung von 6 mit p-Tolyllithium führte zum $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8, an das sich 1-Phenylethyl- bzw. Benzylisothiocyanat unter Bildung der Mono(η^5 -cyclopentadienyl)bis(aryl)(benzthioamidato)zirconium-Komplexe 18 und 19 nucleophil addieren ließen.

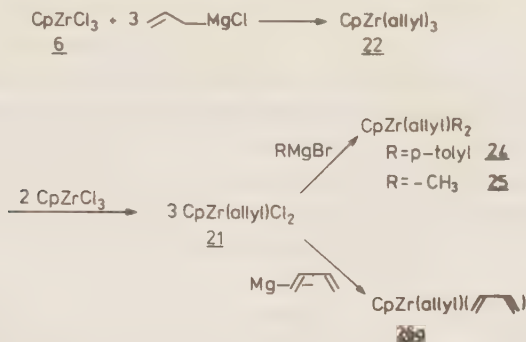


Dabei bevorzugt das IVB-Metallatom in diesen Komplexen offensichtlich eine achirale, trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung.

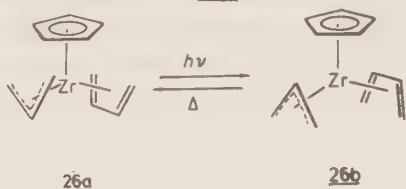
Das durch Allylierung von CpZrCl_3 6 mit dem entsprechenden Grignardreagenz gewonnene $\text{CpZr}(\text{allyl})_3$ 22 läßt sich durch Komproportionierung mit 2 Äquivalenten CpZrCl_3 6 zum $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ 21 umsetzen. 21 reagiert mit entsprechenden Grignardreagenzien zum $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{CH}_3)_2$ 25 bzw. $\text{CpZr}(\text{allyl})-(\text{p-tolyl})_2$ 24 oder aber mit "Magnesium-Butadien" unter Reduktion und gleichzeitiger Koordination des Diens zum $\text{CpZr}(\text{allyl})-(\text{butadien})$ 26a.

25 und 26a besitzen in Lösung quadratisch-pyramidale Komplexstrukturen, was durch Analyse der NMR- und NOE-NMR-Differenzspektren nachgewiesen werden konnte. Im Falle von 26a wurde diese Ligandenanordnung durch Röntgenstrukturanalyse auch für den Kristallzustand bestätigt. Dabei öffnen sich die beiden offenkettigen π -Liganden (η^3 -Allyl, η^4 -Butadien) des Komplexes,

die jeweils zwei basale Positionen des Strukturgerüsts besetzen, zum apikalen Cp-Ring hin (endo-Anordnung).



26a läßt sich durch Photolyse bei tiefer Temperatur quantitativ in sein exo-Isomere 26b (mit Öffnung der offenkettigen Liganden zur Basis des quadratisch-pyramidalen Strukturgerüsts) überführen. 26b ist thermolabil und lagert sich bei Raumtemperatur sehr schnell wieder in das endo-Isomere 26a um.

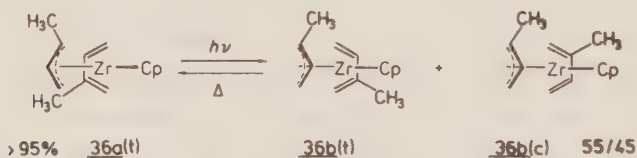


Bei Einführung eines Substituenten an einen terminalen Kohlenstoff des Allyl-Liganden oder an ein beliebiges C-Atom der Dien-Einheit wird das CpZr(allyl)(dien)-Komplexsystem chiral.

Die Synthese derartiger Systeme konnte am Beispiel von CpZr(allyl)-(isopren) 33a und CpZr(1-methylallyl)(butadien) 32a nach der für 26a entwickelten Standard-Synthesemethode - sequentielle Einführung der beiden zweizähligen Liganden (η^3 -Allyl, η^4 -Dien)- realisiert werden. Sie wird in einigen speziellen Fällen (z.B. für 32a) durch eine alternative Darstellungsmethode ergänzt, der Alken-Abspaltung aus CpZr(1-alkylallyl)₃-Komplexen.

Bei Einführung eines zweiten Alkylsubstituenten an den jeweils anderen, unsubstituierten offenkettigen Liganden derartiger chiraler CpZr(allyl)(dien)-Komplexsysteme kommt es zur Bildung

diastereomerer Metallverbindungen. Befindet sich ein Substituent dabei in der syn-Position am terminalen Allyl-Kohlenstoff und der andere an einem internen C-Atom der Dien-Einheit, so ist die Bildung entsprechender CpZr(allyl)(dien)-Komplexe bei endo-Anordnung der zweizähligen Liganden hochdiastereoselektiv. Dies konnte am Beispiel der Komplexe CpZr(1-methylallyl)(isopren) 36a, CpZr(1.1-dimethylallyl)(isopren) 37a und CpZr(1.2-dimethylallyl)(isopren) 38a verifiziert werden. Dabei ordnen sich die Methylgruppen beider offenkettigen Liganden beim bevorzugt gebildeten Diastereomeren in "trans"-Stellung zueinander an.



Die Bildung der exo-Isomeren dieser Verbindungen (beim Photolysieren der endo-Isomeren bei tiefer Temperatur) ist dagegen unselektiv. Die möglichen diastereomeren Komplexe mit "cis"- oder "trans"-Stellung der Alkylgruppen beider offenkettigen Liganden zueinander werden zu etwa gleichen Anteilen gebildet.

Abschließend wurden die neu synthetisierten CpZr-Komplexsysteme im Zusammenwirken mit oligomerem Methylaluminoxan als Cokatalysator auf ihre Aktivität bzw. Stereoselektivität bei der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation untersucht.

Dabei zeigen die CpZr-Verbindungen sowohl gegenüber Ethylen als auch Propylen ohne Optimierung der Versuchsbedingungen eine beachtliche Polymerisationsaktivität; jedoch haben die chiralen CpZr(allyl)-(dien)-Komplexe (selbst diejenigen mit stabiler Metallkonfiguration) bei der α -Olefin-Polymerisation keine stereoregulierende Wirkung. Wir führen dies auf eine mögliche chemische Veränderung der Metallverbindungen bei der Reaktion mit Methylaluminoxan, die den Verlust der Chiralitätseigenschaften nach sich zieht, zurück.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Durchführung aller Reaktionen mit Beteiligung metallorganischer Reagenzien wurde unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (Schlenk-Technik) in einer Argonatmosphäre vorgenommen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und nach mehrfachem Entgasen mit Argon gesättigt. Als Trocknungsmittel fand Lithiumaluminiumhydrid für aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Ether und Tetrahydrofuran Verwendung. Alle chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden über Diphosphorpentoxid (Siccapent, Fa. Merck) getrocknet.

Der Gehalt an aktivem Metallorganyl der in Lösung hergestellten Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen wurde jeweils vor Gebrauch titrimetrisch ermittelt¹⁰².

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden folgende Spektrometer benutzt: Varian A-60-D, EM 360, Bruker WP-80-FT, WP-250-FT, Bruker WH-400-FT, Bruker WM-300-FT sowie Varian NV-14. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS bzw. Toluol- D_8 (δ -Skala, innerer Standard). Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multiplett.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325, 225 und 257 verwendet.

Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein CH 5 MAT-Varian zur Verfügung.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Schweiz) gemessen und sind unkorrigiert.

Alle Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Herrn Dr. R.BENN und der NMR-Arbeitsgruppe am MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, bin ich für die zahlreichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Prof.Dr. C.KRÜGER und Herrn Diplom-Chemiker K.ANGERMUND (MPI für Kohlenf.) danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen der Komplexe 22 und 26a.

Herrn Priv.-Doz.Dr. G.FINK und seiner Arbeitsgruppe (MPI für Kohlenf.), insbesondere Herrn Diplom-Chemiker V.MÖHRING und Herrn K.HAUSCHILD, danke ich für die bereitwillige Unterstützung bei den Olefin-Polymerisationsversuchen.

Herrn Dr. K.SEEVOGEL (MPI für Kohlenf.) danke ich für die Aufnahme der Polyethylen- und Polypropylen-IR-Spektren.

Herrn Priv.-Doz.Dr. G.ERKER und Herrn Dr. K.ENGEL sei für die Aufnahme einiger ^1H -NMR-Spektren, den Herren Diplom-Chemikern T.MÜHLENBERND und U.DORF für die Aufnahme einiger IR-Spektren gedankt.

Herrn Dr. W.DIETRICH danke ich für die Aufnahme der 250 MHz- ^1H -NMR-Spektren.

Herrn Dr. D.MÜLLER (Massenspektroskopie) sowie Herrn Ing.grad. K.KÖRNER und den Herren R.DÖRING, J.HARTMANN (NMR-Spektroskopie) danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz.Dr. G.ERKER, den Herren Diplom-Chemikern U.DORF, T.MÜHLENBERND, P.CZISCH und W.FRÖMBERG - insbesondere aber beim Ex-Mitglied Herrn Dr. K.ENGEL - möchte ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit und die freundschaftliche Unterstützung während meiner Promotionszeit herzlich bedanken.

Frau G.BERG danke ich für die zügige und reibungslose Abwicklung der zur Anfertigung dieses Manuskripts notwendigen Schreibarbeiten.

Herrn Prof.Dr. J.TEUBEN, Universität Groningen (Niederlande),
danke ich für eine besonders hilfreiche Diskussion im Dezember 1982.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz.
Dr. G.ERKER, für sein stets gezeigtes großes Interesse und die
umfassende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

8.2 Darstellung von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)(aryl)thioamidato-zirconium-Komplexen

Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-trichlorid **6**

In einem 500 ml Zweihals-Schlenkgefäß werden 30g pulverisiertes Cp_2ZrCl_2 ¹⁰³ (0.106 mol) in 300 ml getrocknetem und mit Argon gesättigtem CCl_4 suspendiert. Durch ein Gaseinleitungsrohr leitet man nun einen leichten Cl_2 -Strom (über H_2SO_4 getrocknet) auf die Oberfläche der kräftig gerührten Suspension. Nach Sättigung des Solvens mit Chlor zeigt eine leichte Wärmetönung, die man über ein eintauchendes Thermometer verfolgen kann, den Beginn der Radikalkettenreaktion an (zum Starten der Reaktion genügt im allgemeinen das Tageslicht!). Durch Kühlung im Eisbad und Regelung des Chlorgasstromes hält man die Temperatur der Suspension im günstigen Bereich von 20° - 25°C. Auf keinen Fall sollte die Temperatur 25°C überschreiten (beginnende Zersetzung des Produkts, Braunfärbung) oder 18°C unterschreiten (Abbruch der Radikalkette).

Nach ca. 45 - 75 Min. (abhängig von der eingeleiteten Chlorgasmenge) kündigt eine von den Reaktionsbedingungen unabhängige Temperaturkonstanz das Ende der Umsetzung an. Überschüssiges Chlorgas wird nun mit Argon innerhalb 1h ausgeblasen. Das ausgefallene CpZrCl_3 wird abfiltriert (G4-Fritte) und durch sukzessives Waschen mit 50 ml CHCl_3 , 100 ml CCl_4 und 100 ml Pentan von Cp_2ZrCl_2 - und Pentachlorocyclopentan-Resten befreit. Anschließend wird das Produkt an der Ölpumpe getrocknet. Es werden 26.7g (96 %) CpZrCl_3 in Form eines weißen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers isoliert.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_3$ (262.7) Ber. C 22.83 H 1.92 Gef. C 22.43 H 1.93

¹H-NMR (CDCl_3 ; 35°C; Pyridin-Addukt): δ =6.65(s, 5H; Cp)

Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)tris(p-tolyl)zirconium(IV) 8

In einem 300 ml Schlenkgefäß werden 4.6g CpZrCl_3 6 (17 mmol) in 150 ml kaltem (-35°C) Ether suspendiert.

Innerhalb von 1 1/2h werden nun 50 ml einer 1.38 molaren etherischen p-Tolylolithium-Lösung (69 mmol, deutlicher Überschuß!) bei -35°C zur CpZrCl_3 -Ether-Suspension zugetropft (kräftiges Rühren). Hierbei nimmt die Reaktionslösung allmählich eine rötlich-braune Farbe an. Anschließend wärmt man langsam (!) bis auf 0°C auf, wobei im Temperaturbereich von -15° bis -10°C deutlich die Bildung eines LiCl-Niederschlages zu beobachten ist. Man rührt 1h bei 0°C nach und filtriert dann bei -10°C (gekühlte G4-Fritte) vom Rückstand ab. Nach Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum bei -10°C wird der braungelbe, verkrustete Rückstand zweimal mit je 100 ml gekühltem Pentan gewaschen, um ihn von überschüssigem p-Tolylolithium zu befreien.

Nach Abhebern der Pentan-Waschphasen (rötlich-braun gefärbt) wird erneut an der Ölpumpe getrocknet. Anschließend wird der Rückstand 1/2h lang bei 15°C mit 400 ml Toluol gerührt. Nach Abfiltration von ungelöstem LiCl (G4-Fritte) resultiert eine klare, gelbe Produktlösung.

Bei $10^\circ - 15^\circ\text{C}$ wird das Solvens nun bis auf ein Restvolumen von 50 ml entfernt und das Produkt durch Zugabe von 350 ml Pentan gefällt. Dieses wird auf einer G4-Fritte isoliert und nach zweimaligem Waschen mit je 30 ml Pentan an der Ölpumpe getrocknet.

Man erhält auf diese Weise 6.2g (83 %) CpZr(p-tolyl)_3 8 in Form eines amorphen, leicht gelbstichigen weißen Pulvers. Die äußerst luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindliche Substanz ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich, in aromatischen nur löslich unter Zusatz von Donorsolventien (Diethylether).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Zr}$ (429.7) Ber. C 72.67 H 6.1 Gef. C 73.78 H 6.76

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 /Diethylether; 35°C): $\delta=7.58$ u. 6.88 (jeweils 6H; aromat. H, AA'BB'-System, $J_{\text{AB}}=7.2$ Hz); $6.08(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $2.07(\text{s}, 9\text{H}; \text{Ar-CH}_3)$; die chemische Verschiebung der Etherprotonen ist konzentrationsabhängig und wird deshalb nicht angeführt.

Versuche zur Reaktivität und Selektivität von $\text{CpZr}(\text{p-tolyl})_3$ 8
gegenüber Heterokumulenen

Für die Versuche wurden 5 - 10 %ige Lösungen von 8 in Benzol- D_6 bzw. Toluol- D_8 (unter Zusatz von äquimolaren Mengen Diethylether) hergestellt. Die Lösungen wurden in ein NMR-Röhrchen transferiert und anschließend sukzessive mit verschiedenen Mengen des jeweiligen Heterokumulens versetzt. Die Reaktionen wurden qualitativ anhand ab- bzw. zunehmender Intensität von Cp-Protonen- und Arylmethylgruppen-Singulettis eingesetzt sowie neu entstandener Metallkomplexe kernresonanzspektroskopisch verfolgt (Ergebnisse s. Tab.3, Seite 16). Sämtliche Umsetzungen, außer im Falle des Dicyclohexylcarbodiimids (-20°C), wurden bei Raumtemperatur vorgenommen. Dabei kamen folgende Heterokumulative zum Einsatz: Methylisothiocyanat 10, Phenylisothiocyanat 11, tert.-Butylisothiocyanat 14, Schwefelkohlenstoff 15, Dicyclohexylcarbodiimid 17, Benzylisothiocyanat 12, ($\pm$)-1-Phenylethylisothiocyanat 13 und Benzylisocyanat 16.

12, 13 und 16 wurden synthetisiert (s.u.), während im Falle von 10, 11, 14, 15, 17 handelsübliche Präparate ohne weitere Reinigung benutzt wurden.

Synthese von Benzylisothiocyanat 12

Die Synthese von 12 erfolgte in Anlehnung an eine erprobte Methylisothiocyanat-Synthese¹⁰⁴.

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem 150 ml fassenden Tropftrichter sowie einem Rückflußkühler, werden unter Eiskühlung 30.4g (0.4 mol) Schwefelkohlenstoff und eine kalte Lösung von 18g (0.4 mol) NaOH in 70 ml H_2O vorgelegt. Dazu fügt man unter kräftigem Rühren innerhalb einer 1/2h eine Lösung von 42.8g (0.4 mol) Benzylamin in 80 ml H_2O . Um die Reaktion zu vervollständigen, wird unter fortgesetztem Rühren die rotgefärbte Reaktionsmischung innerhalb 1h bis auf 80°C erhitzt. Nach erneuter Abkühlung auf $30^\circ - 40^\circ\text{C}$ tropft man 42.3g (0.39 mol) Chlorameisensäureethylester so zu, daß die Temperatur der Reaktionslösung stets im Bereich von $40^\circ - 50^\circ\text{C}$ bleibt (H_2S -Entwicklung, Abzug!). Anschließend wird für 15 Min. nachgerührt.

Das sich als obere Phase abscheidende Rohprodukt wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und bei reduziertem Druck über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 30g (51 %) Benzylisothiocyanat, Kp. (5 Torr) 97° - 100°C.

¹H-NMR (CCl₄; 35°C): δ =7.22(s, 5H; Ar-H); 4.55(s, 2H; -CH₂-);

IR (CCl₄, komp.): 2080(vs), 1455(s), 1440(s), 1345(s), 1325(s), 1300(s), 1030(s)cm⁻¹;

MS (70eV): m/e 149 (M⁺), 91

Synthese von (±)-1-Phenylethylisothiocyanat 13

Die Darstellung erfolgt analog zu der des Benzylisothiocyanats 12 (s.o.). Man erhält 39.2g (60 %) (±)-1-Phenylethylisothiocyanat, Kp(4 Torr) 102° - 104°C.

¹H-NMR (CCl₄; 35°C): δ =7.27(s, 5H; Ar-H); 4.85(q, 1H; PhCHCH₃); 1.67(d, 3H; PhCHCH₃, ²J(H, H) = 7.0 Hz);

IR (CCl₄, komp.): 2080(vs), 1455(s), 1345(s), 1305(s), 1025(s)cm⁻¹;

MS (70eV): m/e 163 (M⁺), 105

Synthese von Benzylisocyanat 16¹⁰⁵

In einen 250 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit Tropftrichter, Gas-einleitungsrohr und Rückflußkühler, werden unter Schutzgas 30g Phosgen zu 100 ml kaltem (-10°C) 1-Chlornaphthalin einkondensiert. Die Stärke des eingeleiteten Phosgenstromes wird anhand eines nachgeschalteten Blasen Zählers kontrolliert. Überschüssiges COCl₂ wird durch ein dem Blasen Zähler nachgeschaltetes Trockenrohr (CaCl₂) in einen gut ziehenden Abzug geleitet.

Danach werden 25g Benzylamin (Ph-CH₂-NH₂), gelöst in 25 ml 1-Chlor-naphthalin, unter weiterer Kühlung vorsichtig zugetropft (heftige Reaktion! Starke HCl-Entwicklung!). Dabei wird ein leichter Phosgenstrom beibehalten. Die breiige, weiße Suspension wird nun unter kräftigem

Rühren auf Raumtemperatur gebracht und anschließend unter weiterer Phosgenzufuhr auf 110° - 120°C erhitzt. Nach ca. 1 1/2 - 2h erhält man eine klare Lösung und die HCl-Entwicklung hört auf. Anschließend wird überschüssiges Phosgen mit Argon abgeblasen. Nach Filtration der Reaktionslösung wird über eine 30 cm-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Die Fraktion bei 51° - 53°C und einem reduzierten Druck von 2-3 Torr wird aufgefangen.

Ausbeute: 24g Ph-CH₂-N=C=O (80 %, bezogen auf Benzylamin).

Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)bis(p-tolyl)((N)-1-phenylethyl)-thio(p-toluoyl)amidatozirconium 18

In einem 300 ml Schlenkgefäß wird 1g (2.3 mmol) CpZr(p-tolyl)₃ 8 unter Zusatz von wenig Ether in 150 ml Benzol gelöst. Unter Rühren gibt man bei 10°C im Laufe von 1h eine Lösung von 0.4g (2.5 mmol) ($\pm$)-1-Phenylethylisothiocyanat zu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 30 Min. nach. Nach Filtration wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der viskose gelbe Rückstand wird unter kräftigem Rühren in 20 ml Pentan aufgenommen. Nach erneuter Filtration wird die klare gelbe Lösung auf -78°C abgekühlt. Das nach 3-4h ausgefallene Produkt wird bei -78°C abfiltriert (gekühlte G4-Fritte) und beim anschließenden langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur an der Ölpumpe getrocknet. Es werden 0.4g (30 %) des Produkts in Form eines gelben, amorphen Festkörpers erhalten. Die luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindliche Substanz ist sowohl in aromatischen als auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet löslich.

C₃₅H₃₅NSZr (592.96) Ber. C 70.89 H 5.95 Gef. C 70.70 H 5.94

¹H-NMR (Benzol-D₆; 35°C): δ =7.58, 7.07, 6.85, 6.73, 6.39 (aromat. H) 1 6.13(s, 5H; Cp); 4.82(q, 1H; PhCHCH₃); 0.82(d, 3H; PhCHCH₃); 2.26, 2.22, 1.93 (s, je 3H; Ar-CH₃);

IR (Benzol-D₆, komp.): 3025, 2980, 2920, 1605, 1500 - 1490(Thioamid-"B"-Bande), 1440, 1375, 1220, 1200, 1180, 1105, 1080, 1045, 1018, 975 cm⁻¹

Die Hydrolyse von 18 erfolgte wie für 19 beschrieben (s.u.) und lieferte N-(1-Phenylethyl)thio(p-toluoyl)amid.

¹H-NMR (CDCl₃): δ =7.60, 7.10, 7.35 (aromat.H); 5.90 (m, 1H; NHCH); 2.33 (s, 3H; Ar-CH₃); 1.68 (d, 3H; CHCH₃);

IR (CCl₄, komp.): 3400, 3090, 3035, 2980, 1510, 1485 - 1490 (Thioamid-"B"-Bande), 1450, 1360, 1300, 1280, 1260, 1180, 1020, 970 cm⁻¹;

MS: m/e 255 (M⁺), 222, 135, 120

Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)bis(p-tolyl)-N-benzylthio-(p-toluoyl)amidatozirkonium 19

In einem 300 ml Schlenkgefäß wird 1g (2.33 mmol) CpZr(p-tolyl)₃ 8 in 250 ml Toluol unter Zusatz einer geringen Menge Ether gelöst. Bei -30°C tropft man innerhalb 1h eine Lösung von 330 mg (2.2 mmol) Benzylisothiocyanat 12 in 30 ml Toluol zu. Man läßt langsam auf 20°C erwärmen und rührt für 1h nach. Von einem anfallenden farblosen Niederschlag wird abfiltriert. Die klare gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur vom Solvens befreit und der viskose gelbe Rückstand unter kräftigem Rühren mit 20 ml Pentan behandelt. Nach Abfiltration von unlöslichen Verunreinigungen wird die hellgelbe, klare Pentanlösung auf -78°C abgekühlt. Hierbei fällt im Laufe von 3-4h ein hellgelber Festkörper aus, der bei -78°C auf einer gekühlten G4-Fritte isoliert und anschließend (beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur) an der Ölpumpe im Vakuum getrocknet wird.

Man erhält 400 mg (35 %) des Produkts 19, laut NMR mit ca. 15 % des Bisaddukts 20 verunreinigt. Eine weitere Reinigung von 19 gelang nicht. Der hellgelbe Festkörper ist luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlich; seine Löslichkeit in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist ausgezeichnet.

¹H-NMR (Benzol-D₆; 35°C): δ =7.51, 7.03, 6.80, 6.70, 6.35 (m; Ar-H); 6.20 (s, 5H; Cp); 4.24 (s, 2H; -CH₂-); 2.21 (s, 6H; Ar-CH₃); 1.89 (s, 3H; CH₃);

IR (Benzol-D₆, komp.): 3025, 2980, 2915, 1500 - 1490 (Thioamid-"B"-Bande), 1435, 1225, 1205, 1180, 1045, 1015, 940 cm⁻¹

Hydrolyse von 19: Eine Probe von ca. 200 mg 19 in 50 ml Benzol wird unter Rühren mit 10 ml H₂O-gesättigtem Ether versetzt. Man rührt für 30 Min. nach, filtriert und entfernt das Solvens im Vakuum. Nach Waschen mit wenig Pentan erhält man als Hydrolyseprodukt N-Benzylthio(p-toluoyl)amid.

¹H-NMR (CDCl₃; 35°C): δ =7.67, 7.17, 2.37(p-Tolyl); 7.37, 7.33, 4.98 (N-Benzyl);

IR (CCl₄, komp.): 3400, 3020, 1600, 1505, 1485 - 1490(Thioamid-"B"-Bande), 1445, 1400, 1365, 1320, 1270, 1175, 1090, 1010, 945 cm⁻¹;

MS: m/e 241 (M⁺), 208, 134, 106

Reaktion von 19 mit Aceton bzw. Cyclopentanon

Die Reaktion von 19 mit Aceton erfolgte im NMR-Röhrchen in Benzol-D₆-Lösung. Die Konzentration des Zirkoniumkomplexes im Solvens betrug ca. 10 %. Es wurden (ungefähr) äquimolare Mengen des aliphatischen Ketons, das über P₂O₅ getrocknet und anschließend destilliert worden war, zugesetzt.

Im ¹H-NMR-Rohspektrum der Umsetzung können folgende Signale dem neu entstandenen Komplex zugeordnet werden (Benzol-D₆; 35°C): δ =6.20(Cp); 4.50 - 3.67(AB-Quartett der Benzylprotonen, J_{AB}=14.0 Hz); 2.30(Ar-CH₃); 2.12(Ar-CH₃); 1.95(Ar-CH₃); 1.62 u. 1.57(Methylgruppen, aus dem Aceton stammend).

Die Umsetzung von 19 mit Cyclopentanon erfolgte in analoger Weise zu der mit Aceton.

Im folgenden die zuordbaren Signale des entstandenen neuen Komplexes im ¹H-NMR-Rohspektrum (Benzol-D₆; 35°C): δ =6.00(Cp); 4.48 - 3.60 (AB-Quartett der Benzylprotonen, J_{AB}=14.0 Hz); 2.27, 2.10, 1.97 (jeweils Ar-CH₃)

Photolyse von 18 (bzw. 19) in Gegenwart von 1.3-Dienen

Die Versuche wurden unter NMR-spektroskopischer Kontrolle bei tiefer Temperatur (-40°C) vorgenommen. Dazu wurden 10 %ige Lösungen von 18 (bzw. 19) in Toluol-D₈ bereitet und mit ca. einem Äquivalent eines 1.3-Diens (1.3-Butadien (in Toluol-D₈-Lösung), 2.3-Dimethyl-1.3-butadien)

versetzt. Die Dauer der Photolysen (Philips HPK 125, Pyrex-Filter, abgeschmolzenes NMR-Röhrchen) betrug ca. 1h. Außer der Zerstörung von 18 und 19 unter (vermutlicher) Bildung von p-Bitolyl konnte im Protonenspektrum keine weitere Reaktion beobachtet werden (die Konzentration der eingesetzten Diene änderte sich nicht!).

Synthese von Mono(η^5 -cyclopentadienyl)(p-tolyl)bis(N-benzylthio-
(p-toluoyl))amidatozirconium 2o

1.1g (2.6 mmol) CpZr(p-tolyl)_3 8 wird in 30 ml Benzol unter Zusatz von wenig Ether gelöst. Dazu tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0.78g (5.2 mmol) Benzylisothiocyanat 12 in 10 ml Benzol. Man rührt 30 Min. bei Raumtemperatur, filtriert und entfernt das Solvens im Vakuum. Der braun gefärbte, viskose Rückstand wird unter kräftigem Rühren in 30 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtration wird die klare hellgelbe Lösung auf -40°C abgekühlt. Hierbei fällt ein gelber, amorpher Festkörper aus, der bei -40°C auf einer gekühlten G4-Fritte isoliert und anschließend (beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur) an der Ölpumpe im Vakuum getrocknet wird. Man erhält auf diese Weise 0.9g (49 %) des luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlichen Produkts. Dieses ist in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich.

$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{Zr}$ (716.1) Ber. C 69.28 H 5.53 Gef. C 69.19 H 5.39

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- D_6 ; 35°C): $\delta=7.70$, $7.50 - 6.70(\text{Ar-H})$; $6.21(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; 5.10 und 4.59 , je $1\text{H}; -\text{CH}_2-$, AX-System, $J_{\text{AX}}=13.3 \text{ Hz}$; $4.80(2\text{H}; -\text{CH}_2-$, AB-"Triplet", $J_{\text{AB}}=14 \text{ Hz}$); 2.29 , 2.04 , $1.91(\text{s}, \text{je } 3\text{H}; -\text{CH}_3)$

Die analog zur Verfahrensweise bei Komplex 19 vorgenommene Hydrolyse von 2o liefert wiederum (neben Toluol) N-Benzylthio(p-toluoyl)amid als Hydrolyseprodukt (Charakterisierung s. Hydrolyseprodukt von 19).

Die Bestimmung der Gibb'schen Aktivierungsenergie ($\Delta G^\ddagger$) für den degenerierten Umlagerungsprozeß von 2o, dem ein Wechsel der Bindungsweisen der beiden unterschiedlich am Zr-Atom koordinierten Thioamidato-Liganden zugrunde liegt, erfolgte durch dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von $-80^\circ - +70^\circ\text{C}$. Hierzu dienten 10 %ige Lösungen von 2o in Toluol- D_8 . Aus der Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu$ (in Hz) zwischen den beiden benzyllischen, diastereotopen Protonen des $(\text{CH}_2)(a)\text{-AX}$ -Systems im limitierenden Tieftemperaturspektrum des gefrorenen Austausches läßt sich nach Gutowsky und Holm¹⁰⁶ die Geschwindigkeitskonstante k_c des Prozesses bei der Koaleszenztemperatur T_c abschätzen. Daraufhin kann unter Berücksichtigung der Eyring-Gleichung $\Delta G^\ddagger_{(T_c)}$ berechnet werden.

Folgende Werte wurden ermittelt:

$$\Delta\nu_{\text{AX}} = 30.6 \text{ Hz} \quad T_c = 50^\circ\text{C} \quad \Delta G^\ddagger_{50^\circ\text{C}} = 16.2(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$$

8.3 Darstellung von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-}$
bis(alkyl) bzw. bis(aryl)- sowie $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-dien})-$
 $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-Komplexen}$

Darstellung von Allylmagnesiumchlorid¹⁰⁷

In einem 1 l Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 25g (ca. 1 mol) Mg-Späne unter Schutzgas in 300 ml Ether suspendiert. Nach Zugabe eines Jodkristalls (zur Mg-Aktivierung) wird anschließend innerhalb von 2-3h bei -10°C eine Lösung von 20g (ca. 0.25 mol) Allylchlorid (vor Gebrauch destillieren!) in 30 ml Ether zugetropft. Die Bildung eines schwerlöslichen, weiß-grauen Feststoffs kennzeichnet die beginnende Reaktion. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Solvens bei ca. 0°C im Vakuum entfernt. Der trockene, zementgraue, amorphe Rückstand wird 30 Min. bei Raumtemperatur mit 400 ml Ether behandelt. Danach filtriert man vom Unlöslichen ab (G4-Fritte) und erhält eine klare, farblose Allylmagnesiumchlorid-Lösung in Ether.

Der Gehalt an aktiver metallorganischer Substanz der so erhaltenen Lösung beträgt 0.45 mol/l (bestimmt durch Doppeltitration nach Gilman¹⁰²).

Die Darstellung von Crotylmagnesiumchlorid ($(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}$) erfolgt analog zu der von Allylmagnesiumchlorid. Das verwendete Crotylchlorid sollte vor Gebrauch unbedingt destilliert werden! Die erhaltenen Crotylmagnesiumchlorid-Lösungen sind ca. 0.6 molar an aktiver metallorganischer Substanz.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung von 3.3-Dimethylallylmagnesiumbromid ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ (ca. 0.25 molare Lösungen)). Auch hier muß das verwendete 3.3-Dimethylallylbromid vor Gebrauch destilliert werden!

Synthese von Tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium 22

In einem 300 ml Schlenkgefäß werden 3.0g CpZrCl_3 6 (11.5 mmol) in 100 ml vorgekühltem (-60°C) Ether suspendiert.

Zur Suspension tropft man bei -78°C innerhalb 1h 80 ml einer 0.45 molaren etherischen Allylmagnesiumchlorid-Lösung (36 mmol). Hierbei schlägt die Farbe der Reaktionslösung allmählich von cremefarben nach dunkelrot um. Nach Beendigung der Umsetzung wird 1/2h bei -40°C nachgerührt und anschließend das Solvens im Ölpumpen-vakuum entfernt (Temperatur: ca. -35°C). Der trockene, dunkelviolette Rückstand wird bei -35°C 1h lang mit 180 ml Pentan extrahiert. Danach wird mit einer gekühlten (-35°C) G4-Fritte vom Rückstand abfiltriert und die klare, dunkelviolette Pentanlösung langsam auf -80°C abgekühlt. Hierbei kristallisiert das Produkt in Form violetter oder orangefarbener (je nach Kristallgröße!) Nadeln aus. Nach Abhebern der überstehenden Pentanphase (aus der nach Einengen und abermaligem Abkühlen noch weiteres Produkt gewonnen werden kann) werden diese bei -35°C an der Ölpumpe von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 2.0g (64 %) des Produkts, einer äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz, die sich oberhalb -20°C in Lösung und oberhalb -10°C als Feststoff zu zersetzen beginnt. Der photostabile Komplex ist in Pentan mäßig, in Toluol sehr gut löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Zr}$ (279.5) Ber. C 60.16 H 7.21 Gef. C 60.06 H 7.06

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 /TMS; -63°C): δ = 5.13(s, 5H; Cp); 5.23(m, 3H; H_{meso}); 2.86(d, 12H; H_{syn} u. H_{anti} , Allyl-dynamisch);

IR (Cyclohexan, komp., $T = 7^\circ\text{C}$): 3080, 1605, 1595(σ -Allyl), 1535 (π -Allyl), 1190, 1115, 1010, 930 cm^{-1} ;

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -100°C): δ = 105.9(d, Cp); 135.3(d, $\text{C}_{\text{int.}}$); 72.5 ($t, \text{C}_{\text{term.}}$)

Röntgenstrukturanalyse von 22

Der zur Durchführung der Röntgenstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch Abkühlen einer Pentanlösung von 22 auf -80°C gewonnen.

Daten der Molekülstruktur von 22 (Strukturabbildung s. Kap.3.2, S.30):

<u>Bindungslängen in Å</u>	<u>Bindungswinkel in °</u>
Zr-Cp (Ringmitte): 2.214	C1-C2-C3: 124.7(3)
Zr-C1: 2.443(4)	C4-C5-C6: 123.8(3)
Zr-C2: 2.523(3)	C8-C7-Zr: 107.8(2)
Zr-C3: 2.624(3)	C7-C8-C9: 127.3(3)
Zr-C4: 2.406(3)	
Zr-C5: 2.525(3)	
Zr-C6: 2.548(3)	<u>Kristallographische Daten:</u>
Zr-C7: 2.375(3)	Kristallgröße: 0.31 x 0.30 x 0.02 mm
C1-C2: 1.412(5)	Kristallsystem: orthorhombisch
C2-C3: 1.373(6)	Raumgruppe: $P2_1^2 2_1^2 2_1$
C4-C5: 1.388(5)	Meßtemperatur: -173°C
C5-C6: 1.382(5)	gemessene Reflektionen: 7894
C7-C8: 1.462(5)	beobachtete Reflektionen: 3174
C8-C9: 1.334(5)	R: 0.029; R_w : 0.0285

NMR-Versuche zur Reaktivität von 22 gegenüber Cp_2ZrCl_2 7

Dazu wurden (bei tiefer Temperatur) ca. 10 %ige Lösungen von 22 in Toluol- D_8 bereitet. Sie wurden unter NMR-spektroskopischer Kontrolle bei -78°C mit ca. einem Äquivalent einer 10 %igen Lösung von 7 in Toluol- D_8 versetzt. Die 1H -NMR-Messungen erfolgten im Bereich von -80°C bis 0°C.

Als Hauptprodukte der Umsetzung konnten $CpZr(allyl)_2Cl$ 23 und $Cp_2Zr(allyl)Cl$ ^{48d} identifiziert werden (Verhältnis ca. 1:1). Daneben waren Spuren anderer Allylverbindungen ($CpZr(allyl)Cl_2(?)$, $Cp_2Zr(allyl)_2(?)$) zu beobachten.

Synthese von Bis(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumchlorid 23

1.4g (5 mmol) $CpZr(allyl)_3$ 22 werden bei -40°C in 15 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man in kleinen Portionen im Laufe von 30 Min. 1.37 g (4.9 mmol) Phenyljodidchlorid ¹⁰⁸. Die schwach orange gefärbte Lösung wird bei -40°C filtriert (gekühlte G4-Fritte) und anschließend

auf -80°C abgekühlt. Durch Zugabe von 150 ml kaltem (-80°C) Pentan wird das Produkt gefällt und auf einer gekühlten (-80°C) G4-Fritte isoliert. Nach einmaligem Waschen mit gekühltem (-80°C) Pentan (5 ml) wird die Substanz 20-30 Min. lang bei -25°C an der Ölpumpe getrocknet. Schließlich wird der Komplex in ein kaltes Schlenkgefäß (Trockeneis!) transferiert, wobei die Temperatur auch kurzfristig -10°C nicht übersteigen darf, da sonst Zersetzung eintritt.

Man erhält 1.0g (73 %) des Produkts in Form eines tiefgelben, amorphen Festkörpers, der sich schon bei -30°C (über einen längeren Zeitraum) zu zersetzen beginnt. Die photostabile Verbindung ist in Pentan schlecht, in Toluol gut löslich.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClZr}$ (273.9) Ber. C 48.23 H 5.52 Gef. C 47.39 H 5.73

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 /TMS; -45°C): $\delta=5.62(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $5.27(\text{m}, 2\text{H}; \text{H}_{\text{meso}})$; $3.02(\text{d}, 8\text{H}; \text{H}_{\text{syn}}$ u. H_{anti} , Allyl-dynamisch)

Darstellung von (2-Buten-1,4-diyl)magnesium-bis(tetrahydrofuran) ("Butadien-Magnesium") und (2-Methyl-2-buten-1,4-diyl)magnesium-bis(tetrahydrofuran) ("Isopren-Magnesium")

Die nachfolgenden Synthesen sind gegenüber den in der Literatur bekannten Vorschriften^{43a,45} leicht modifiziert.

a) Aktivierung des eingesetzten Magnesiums:

6.1g (0.25 mol) Mg-Späne werden in 80 ml absolutiertem THF suspendiert und bei Raumtemperatur 0.3g (2.5 mmol) Jod sowie 2.5 ml (0.025 mol) trockenes Isopren oder 2.3-Dimethyl-1.3-butadien hinzugegeben. Die Mischung wird anschließend für 30-50h auf 70°C erhitzt. Die resultierende gelbgrüne Lösung wird abgehebert und das zurückbleibende Magnesium mit etwas THF gewaschen. Das nun glanzlos aussehende, aktivierte Metall wird für die folgenden Synthesen eingesetzt.

b) Synthese von "Butadien-Magnesium":

Zu einer Suspension von 12g (0.5 mol) aktiviertem Magnesium in 120 ml THF werden 20g (0.37 mol) Butadien gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das ausgefallene, sehr pyrophore "Butadien-Magnesium" vorsichtig vom Rest-Magnesium durch Abhebern getrennt, auf einer G4-Fritte isoliert, mehrmals mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 40.0g (48.5 %) eines weißen Festkörpers, der sich weder in Kohlenwasserstoffen noch in Ether oder THF löst.

c) Synthese von "Isopren-Magnesium":

Zu einer Suspension von 12g (0.5 mol) aktiviertem Magnesium in 100 ml THF werden 4.5g (0.066 mol) Isopren gegeben. Diese Reaktionsmischung wird für 14 Tage bei 15°C gerührt. Danach wird die gelbe Lösung vom Rest-Mg abfiltriert und auf ca. 60-70 ml Restvolumen eingeengt. Die immer noch klare Lösung wird anschließend in ein Schlenkgefäß transferiert, das 350 ml kaltes (-50°C) Pentan enthält (kräftiges Rühren!). Hierbei fällt das Produkt teilweise in großen, graugrünen "Brocken" aus, die durch Nachrühren über Nacht kleingeschlagen werden. Die Substanz wird hiernach auf einer G4-Fritte isoliert, mehrmals mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 6.0g (38.4 %) eines graugrünlischen, pyrophoren Festkörpers, der in Kohlenwasserstoffen und Ether nicht, in THF dagegen etwas löslich ist.

Synthese von $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconiumdichlorid}$ 21

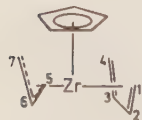
o.53g (1.9 mmol) CpZr(allyl)_3 22 werden bei -40°C in 80 ml Ether gelöst. Die dunkelrote Lösung wird bei -40°C in ein Schlenkgefäß transferiert, das 1.0g (3.8 mmol) festes CpZrCl_3 6 enthält. Die entstehende Suspension wird für 72h bei -40°C gerührt, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches von rot nach tiefgelb umschlägt. So erhält man eine Suspension von 1.53g (5.7 mmol) CpZr(allyl)Cl_2 21 in Ether, die ohne eine weitere Charakterisierung für weitere Reaktionen eingesetzt wird (Aufbewahrung unterhalb -10°C , da sonst allmählich Zersetzung eintritt).

Synthese von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium}$ 26a

Zu der wie oben beschrieben hergestellten Suspension von 1.53g (5.7 mmol) CpZr(allyl)Cl_2 in 80 ml Ether wird bei -40°C 1.27g (5.7 mmol) "Butadien-Magnesium", suspendiert in 20 ml Ether, transferiert. Man rührt für 90 Min. bei -40°C . Während dieser Zeit tritt ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von tiefgelb nach dunkelrot ein. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der dunkelrote Rückstand 1h lang mit 100 ml Pentan extrahiert (Raumtemperatur). Man filtriert von Unlöslichem ab und kühlt die klare, dunkelrote Pentanlösung auf -80°C ab. Das Produkt fällt in Form violetter Kristalle an, Ausbeute 1.0g (70 %), $\text{Fp} = 54^\circ\text{C}$. Die Löslichkeit der Substanz in Pentan ist gut, in aromat. Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Zr}$ (251.5) Ber. C 57.31 H 6.41 Gef. C 57.26 H 6.47

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C): $\delta = 6.04(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $6.05(1\text{H}; \text{H}_6)$; $5.34(2\text{H}; \text{H}_2, 3)$; $2.15(2\text{H}; \text{H}_1, 4\text{S})$; $1.81(2\text{H}; \text{H}_5, 7\text{S})$; $1.23(2\text{H}; \text{H}_5, 7\text{A})$; $-0.67(2\text{H}; \text{H}_1, 4\text{A})$; Kopplungskonstanten (in Hz): $J(\text{H}, \text{H}) = 9.1(5\text{S}, 6)$; $14.6(5\text{A}, 6)$; $1.4(5\text{A}, 5\text{S})$; $8.7(2, 3)$; $9.4(1\text{S}, 2)$; $11.0(1\text{A}, 2)$; $2.0(4\text{S}, 2)$; $-1.2(4\text{A}, 2)$; $-7.6(1\text{S}, 1\text{A})$; $0.5(1\text{S}, 4\text{A})$; $-0.5(1\text{S}, 4\text{S})$; $-0.2(1\text{A}, 4\text{A})$;



$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- D_6 ; 27°C): $\delta = 108.8(\text{d}, \text{Cp})$; $125.5(\text{d}, \text{C}_6)$; $112.6(\text{d}; \text{C}_2, 3)$; $56.9(\text{t}; \text{C}_5, 7)$; $45.8(\text{t}; \text{C}_1, 4)$; Kopplungskonstanten (in Hz): $^1J(\text{C}, \text{H}) = 172(\text{Cp})$; $143, 154(\text{C}_1, 4)$;

160(C2,3); 146,160(C5,7); 153(C6);

IR (Cyclohexan, komp.): 1510(π -Allyl), 1495, 1440, 1260, 1050, 1015 cm^{-1} ;

NOE-¹H-NMR-Differenzspektren von 26a: 10 %ige Lösung von 26a in Toluol-D₈, Meßtemperatur -40°C.

Ergebnisse: H1A(Proton mit gesättigter Resonanz) - NOE für H1S, H2, Cp-H; H5A - NOE für H5S, H6, Cp-H; H5S - NOE für H5A, (H1A), H2, H6, Cp-H

Daten der Röntgenstrukturanalyse von 26a (Strukturabbildung, s.S.42)

Der für die Röntgenstrukturanalyse benutzte Einkristall wurde durch Abkühlen einer Toluollösung von 26a auf -20°C gewonnen.

Kristallographische Daten:

Raumgruppe: $P2_1/m$

Beobachtete Reflektionen: 1561

R: 0.051; R_w : 0.068

Bindungslängen in Å

Bindungswinkel in °

Zr-C(Cp): 2.512(7)

C3-C4-C3*: 119.9(9)

Zr-C1: 2.360(5)

C1-C2-C2*: 123.2(5)

Zr-C2: 2.463(5)

Zr-C3: 2.443(7)

Zr-C4: 2.446(8)

C1-C2: 1.384(7)

C2-C2*: 1.358(8)

C3-C4: 1.440(8)

Synthese von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-}$
 bis(p-tolyl) 24

Zu einer Suspension von 2.2g CpZr(allyl)Cl_2 (8.2 mmol) in 80 ml Ether werden bei -60°C 60 ml einer 0.275 molaren p-Tolylmagnesiumbromid-Lösung (16.5 mmol) in Ether innerhalb 1h getropft. Hierbei tritt ein Farbwechsel von gelb nach dunkelrot ein. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der dunkle, viskose Rückstand für 1 - 1 1/2h mit 200 ml Pentan behandelt (-30°C). Danach wird kalt (-30°C) von Unlöslichem abfiltriert und die klare, goldgelbe Pentanlösung für 24h auf -80°C abgekühlt. Der ausgefallene Festkörper wird kalt im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit (-30°C). Man erhält 200 mg einer amorphen, cremefarbenen Substanz. Durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Ausfällen können noch weitere 250 mg Komplex gewonnen werden, Gesamtausbeute 450 mg (15 %). Die Reinheit der Verbindung beträgt laut NMR-Spektrum 90 %, eine weitere Reinigung gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -55°C): $\delta=7.02(\text{AA'BB'}$, 8H); 2.17(s, 6H; Ar- CH_3); 5.75(s, 5H; Cp); 5.25(1H), 3.85(2H), 2.73(2H)($\pi\text{-Allyl}$).

Synthese von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconiumdimethyl}$ 25

0.84g (3.0 mmol) CpZr(allyl)_3 22 werden bei -40°C in 120 ml Ether gelöst. Die Lösung wird bei -40°C in ein Schlenkgefäß transferiert, das 1.8g (6.85 mmol) CpZrCl_3 6 enthält. Die Reaktionsmischung wird für 72h bei -40°C gerührt. Zu der resultierenden gelben Suspension tropft man im Laufe von 1h bei -78°C 6.5 ml einer 3.0 molaren ethereischen CH_3MgBr -Lösung (19.5 mmol). Man rührt kurz nach und entfernt dann das Solvens im Vakuum bei -40°C (diese Temperatur darf nicht überschritten werden, da sich das Produkt sonst teilweise zersetzt!) Der braungelbe Rückstand wird für 30 Min. bei -40°C mit 70 ml Pentan gerührt. Nach Filtration bei -40°C wird die klare, hellgelbe Pentanlösung auf -80°C abgekühlt. Das noch leicht verunreinigte Produkt scheidet sich in Form eines gelben, kristallinen Feststoffs ab,

Ausbeute 1.2g (59 %). Analysenreines 25 erhält man nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan. Der in Pentan und Toluol gut lösliche Komplex zersetzt sich in Lösung oberhalb -30°C (langsam), als Festkörper merklich bei -30°C (vermutlich durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufene autokatalytische Reaktionen!); 25 kann deshalb nur bei -78°C für längere Zeit gelagert werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Zr}$ (227.5) Ber. C 52.81 H 7.09 Gef. C 52.82 H 6.98

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -50°C): $\delta = 5.62(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $4.77(1\text{H})$, $3.73(2\text{H})$, $2.56(2\text{H})(\pi\text{-Allyl}, \text{AMM}'\text{XX}'\text{-System}, J_{\text{AM}} = 8.5 \text{ Hz}, J_{\text{AX}} = 16 \text{ Hz})$; $0.22(\text{s}, 6\text{H}; -\text{CH}_3)$;

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -60°C): $\delta = 109.8(\text{d}, \text{Cp})$; $132.6(\text{d}, \text{C}_{\text{int.}}, \text{Allyl})$; $80.1(\text{t}, \text{C}_{\text{term.}}, \text{Allyl})$; $38.1(\text{q}, -\text{CH}_3)$;

NOE- $^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren von 25: 10 %ige Lösung von 25 in Toluol- D_8 , Meßtemperatur -60°C : $\text{H}_{\text{meso}}(\text{Allyl})$ (Proton mit gesättigter Resonanz) - NOE für H_{syn} , H_{anti} , Cp-H; Cp-H - NOE für $\text{H}_{\text{meso}}(\text{Allyl})$, $-\text{CH}_3$

Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Allylautomerisierung der CpZr(allyl)-Komplexe 24, 25, 26a

Der thermisch induzierte Automerisierungsprozeß, der zur Äquilibrierung der terminalen syn- und anti-Allyl-Methylenwasserstoffe führt, wurde durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (60 MHz) untersucht. Aus der Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu$ (in Hz) zwischen syn- und antiständigen Allyl-Methylenprotonen im limitierenden Tieftemperaturspektrum des "ausgefrorenen" Austausches läßt sich mit Hilfe der Gutowsky-Holm-Näherung¹⁰⁶ die Geschwindigkeitskonstante k_{c} des Prozesses bei der Koaleszenztemperatur T_{c} bestimmen. Daraufhin kann unter Berücksichtigung der Eyring-Gleichung $\Delta G^{\ddagger}(T_{\text{c}})$ berechnet werden. Die Daten für die jeweiligen Komplexe im einzelnen:

CpZr(allyl)bis(p-tolyl) 24: $T_{\text{c}} = -15^{\circ}\text{C}$; $\Delta\nu = 69 \text{ Hz}$; $k_{\text{c}} = 153 \text{ s}^{-1}$

$$\Delta G_{-15^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 12.4(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$$

CpZr(allyl)(CH₃)₂ 25: T_C = 0°C; Δν = 68 Hz; k_C = 151 s⁻¹
 $\Delta G_{0^\circ\text{C}}^\ddagger = 13.2 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

CpZr(allyl)(butadien) 26a: T_C = 105°C; Δν = 29.5 Hz; k_C = 65.5 s⁻¹
 $\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19.1 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

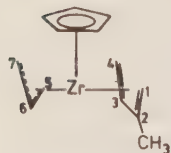
Als Lösungsmittel für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde im Falle von 24, 25 Toluol-D₈, im Fall von 26a Xylol-D₁₀ verwandt.

Synthese von (η³-Allyl)(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-isopren)zirconium 33a

Zu einer Suspension von 1.5g (5.6 mmol) CpZr(allyl)Cl₂ 21 in 80 ml Ether gibt man bei -40°C 1.3g (5.6 mmol) "Isopren-Magnesium", suspendiert in 20 ml Ether. Man rührt für 2h bei -40°C. Dabei tritt ein Farbwechsel von gelb nach dunkelrot ein. Das Solvens wird bei -30°C im Vakuum entfernt. Man rührt den dunkelroten Rückstand bei Raumtemperatur für 1h mit 100 ml Pentan und filtriert. Die klare, dunkelviolette Pentanlösung wird bis zur beginnenden Trübung eingeeengt (eventuelle Filtration) und anschließend für 2 Tage bei -80°C gehalten. Das Produkt fällt dabei in Form eines roten, amorphen Festkörpers an, Ausbeute 0.7g (50 %), Fp = 40°C.

C₁₃H₁₈Zr (265.5) Ber. C 58.81 H 6.83 Gef. C 58.93 H 6.93

¹H-NMR (Toluol-D₈; 27°C): δ = 6.12(s, 5H; Cp); 5.90(1H; H₆); 5.09 (1H; H₃); 1.98(1H; H_{7s}); 1.94(2H; H_{1S}, H_{4S}); 1.85(s, 3H; -Methyl an C₂); 1.54(1H; H_{5S}); 1.49(1H; H_{7A}); 1.20(1H; H_{5A}); -0.65(1H; H_{4A}); -0.71(1H; H_{1A});



IR (Cyclohexan, komp.): 3080, 3040, 1505(π-Allyl), 1435, 1230, 1155, 1015, 880 cm⁻¹;

¹³C-NMR (Benzol-D₆; 27°C): δ = 108.7(d, Cp); 125.0(d, C₆); 123.7(s, C₂); 110.3(d, C₃); 59.1(t, C₅); 56.9(t, C₇); 50.0(t, C₁); 45.5(t, C₄); 26.2(q, CH₃ an C₂); Kopplungskonstanten: ¹J(C, H) = 172(Cp); 149/158(C₇); 147/158(C₅); 143/149(C₁); 141/153(C₄); 153(C₆); 158(C₃); 126(CH₃ an C₂)

Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)tris(1-methylallyl)zirconium 34

1.42g (5.4 mmol) CpZrCl_3 werden in einem 300 ml Schlenkgefäß in 50 ml vorgekühltem (-60°C) Ether suspendiert. Dazu tropft man im Laufe von 1h bei -60°C 28 ml einer 0.62 molaren etherischen Crotylmagnesiumchlorid-Lösung (17.4 mmol). Dabei färbt sich die Reaktionsmischung allmählich dunkelrot. Nach einer Kaltfiltration (-40°C) wird das Solvens im Vakuum entfernt (-40°C). Der dunkelrote Rückstand wird 1h lang bei -40°C mit 50 ml Pentan behandelt. Danach wird erneut filtriert (-40°C) und das Lösungsmittel bei -40°C im Vakuum abgezogen. Man erhält 34 als ein rotes, viskoses Öl. Die sehr thermolabile, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wird ohne weitere Reinigung und Charakterisierung direkt zur Synthese von 32a (s.u.) eingesetzt. Ausbeute: ca. 1.2g Rohprodukt (ca. 70 %).

Synthese von (η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)zirconium 32a

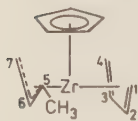
Methode A: 1.2g (3.8 mmol) $\text{CpZr(1-methylallyl)}_3$ 34 werden bei -40°C in 100 ml Ether gelöst. Diese Lösung wird in ein Schlenkgefäß transferiert, das 2.0g (7.6 mmol) CpZrCl_3 enthält. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 96h bei -20°C gerührt. Hierbei ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach (schmutzig)gelb zu beobachten. Zu der resultierenden Suspension gibt man bei -40°C eine Suspension von 2.5g (11.5 mmol) "Butadien-Magnesium" in 20 ml Ether. Man rührt für 2h bei -40°C und entfernt das Solvens anschließend bei 0°C im Vakuum. Der braunrote Rückstand wird bei Raumtemperatur für 1h mit 100 ml Pentan extrahiert. Man filtriert und kühlt das rot-violette Pentanfiltrat auf -80°C ab. Hierbei fällt 32a als dunkelroter Feststoff aus. Anschließend muß die Substanz noch ein- bis zweimal aus Pentan (-80°C) "umkristallisiert" werden. Ausbeute 0.9g (30 %).

Methode B: Eine Lösung von 1.2g (3.8 mmol) $\text{CpZr(1-methylallyl)}_3$ 34 in 80 ml Pentan wird für 72h bei -5°C gerührt. Man filtriert von einem braunen Rückstand ab (-5°C) und entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum. Der trockene Rückstand wird bei -30°C mit wenig Pentan extrahiert und eventuell nicht gelöstes Material durch Filtration bei -30°C entfernt. Nach Abkühlen der Pentanlösung auf -80°C fällt das Produkt in Form dunkelroter Kristalle an, Ausbeute 0.65g (65 %),

Fp= 55°C (Zers.). Die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in arom. und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich.

$C_{13}H_{18}Zr$ (265.5) Ber. C 58.81 H 6.83 Gef. C 58.90 H 6.96

1H -NMR (Toluol- D_8 ; 27°C): δ = 6.12(s, 5H; Cp); 5.78(1H; H₆); 5.56(1H; H₃); 5.38(1H; H₂); 2.12(1H; H_{4S}); 1.74(1H; H_{1S}); 1.96(1H; H_{5A}); 0.89(1H; H_{7A}); 1.35(d, 3H; CH₃ an C5); 1.30(1H; H_{7S}); -0.52(1H; H_{4A}); -0.80(1H; H_{1A}); Kopplungskonstante: $^3J(H_{5A}/H_6)$ = ca. 14 Hz



IR (Cyclohexan, komp.): 3050, 1540, 1495, 1160, 1045, 1020 cm^{-1} ;

^{13}C -NMR (Benzol- D_6 ; 27°C): δ = 108.7(d, Cp); 127.8(d, C₆); 112.6(d, C₃); 112.4(d, C₂); 74.3(d, C₅); 50.0(t, C₁); 49.2(t, C₄); 45.9(t, C₇); 18.5(q, CH₃ an C₅); Kopplungskonstanten: $^1J(C, H)$ = 170(Cp); 160(C₂, 3); 145(C₅); 143/155(C₁); 141/149(C₄); 143/153(C₇); 122(CH₃)

Photoisomerisierung der (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)(η^5 -cyclopentadienyl)-zirconium-Komplexe 26a, 32a, 33a

26b, der photoisomere Komplex von 26a, wurde in präparativem Maßstab synthetisiert und isoliert.

Dagegen erfolgte die Darstellung von 32b und 33b, den photoisomeren Komplexen von 32a und 33a, im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei tiefer Temperatur (-40°C) in Toluol- D_8 -Lösung. Auf eine Isolierung wurde verzichtet.

26b, 32b und 33b wurden durch ihre 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert, zusätzlich chemisch durch ihre thermisch induzierte Rückumlagerung zu 26a, 32a und 33a.

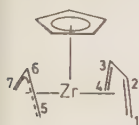
Von 26b wurden außerdem NOE- 1H -NMR-Differenzspektren aufgenommen.

Darstellung von 26b

1.0g (4.0 mmol) 26a wird bei Raumtemperatur in 350 ml Pentan gelöst. Man belichtet die Lösung in einem Photolysegefäß (unter kräftigem

Rühren!) bei -40°C für 1 1/2h (Philips HPK 125, Pyrex-Filter). Beim anschließenden Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei -40°C fällt 26b in Form eines braunroten, amorphen Festkörpers an. Nach dem Wiederauflösen in möglichst wenig Pentan (bei -40° - -35°C) wird das Produkt durch kontinuierliches Abkühlen (1°C/h) der Lösung auf -80°C in kristalliner Form erhalten, Ausbeute 0.8g (80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C): δ = 4.62(s, 5H; Cp); 6.08(1H; H6); 5.12(2H; H2, 3); 3.62(2H; H1S, H4S); 3.26(2H; H5S, H7S); 0.94(2H; H5A, H7A); -1.57 (2H; H1A, H4A); Kopplungskonstanten (in Hz): $J(\text{H}, \text{H})$ = 8.7 (6, 5S); 15.8(6, 5A); 1.8(5A, 5S); 9.0(2, 3); 9.6(2, 1S); 14.0 (2, 1A); 1.4(2, 4S); -1.3(2, 4A); -7.4(1S, 1A); 0.4(1S, 4A); -0.7(1S, 4S); -0.2(1A, 4A);



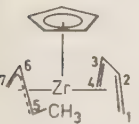
$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C): δ = 100.2(d; Cp); 117.2(d; C6); 99.9(d; C2, 3); 55.6(t; C5, 7); 48.4(t; C1, 4); Kopplungskonstanten: $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 172(d, Cp); 142/148(t; C1, 4); 156(d; C2, 3); 150/160(t; C5, 7); 148(d, C6);

NOE- $^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren von 26b: 5 %ige Lösung von 26b in Toluol- D_8 , Meßtemperatur -40°C ;

Ergebnisse: H1A (Proton mit gesättigter Resonanz) - NOE für H5A, H1S, H2; H1S - NOE für H1A, H2; H2 - NOE für (H1A), H1S, Cp-H; Cp-H - NOE für H2, H4

Spektroskopische Charakterisierung von 32b

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -50°C): δ = 4.69(s, 5H; Cp); 5.81(1H; H6); 5.15(2H; H2, 3); 3.67(1H; H4S); 3.27(1H; H1S); 2.91(1H; H7S); 1.98(d, 3H; CH_3 an C5); 1.51(1H, H5A); 0.83(1H; H7A); -1.23(1H; H4A); -1.53(1H; H1A); Kopplungskonstanten (in Hz): $J(\text{H}, \text{H})$ = 8.6(6, 7S); 14.7 (6, 7A); 15.2(6, 5A); 3.8(7S, 7A); 5.8(5A, CH_3 an C5); 1.2(5A, 7A); 9.0(2, 3); 12.4(3, 4A); 7.2(4S, 4A); 11.8(2, 1A); 7.4(1S, 1A); 2.0(3, 1A); 1.9(2, 4A);



$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C): δ = 100.7(d, Cp); 118.7(d, C6); 101.9(d, C2); 100.0(d, C3); 77.4(d, C5); 49.9(t, C1); 48.3(t, C4); 46.3(t, C7); 19.4(q, $-\text{CH}_3$)

Spektroskopische Charakterisierung von 33b

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -50°C): δ = 4.65(s, 5H; Cp); 6.07(1H; H6); 4.91(1H; H3); 3.57(1H; H1S); 3.40(1H; H4S); 3.25(2H; H5S, H7S); 1.92(s, 3H; CH_3 an C2); 1.32(1H; H7A); 0.81(1H; H5A); -1.24(1H; H4A); -1.94(1H; H1A);



$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 ; -40°C): δ = 100.8(d, Cp); 119.1(d, C6); 114.1(s, C2); 97.8(d, C3); 57.5(t, C5); 55.2(t, C7); 54.1(t, C1); 45.6(t, C4); 27.4(q, $-\text{CH}_3$)

Bestimmung der Aktivierungsenergien ($\Delta G^\ddagger$) der thermisch induzierten Umlagerungen von 26b, 32b und 33b zu ihren jeweiligen endo-Isomeren

Der Vorgang der Isomerisierung wurde als zeitabhängige Konzentrationsänderung der Edukte und Produkte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer verfolgt (Toluol- D_8 -Lösungen). Dabei wurde den jeweiligen Konzentrationen der Isomeren die gemittelten Integralhöhen der entsprechenden Cp-Resonanzen zugrunde gelegt. Die Umlagerungen können mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschrieben werden. Daraus wurden die jeweiligen Gibb'schen Aktivierungsenergien mit Hilfe der Eyring-Gleichung ermittelt.

Die Daten im einzelnen:

26b $\rightarrow$ 26a Geschwindigkeitskonstante $k = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 10^\circ\text{C}$; $\Delta G^\ddagger_{10^\circ\text{C}} = 22.1(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

32b $\rightarrow$ 32a $k = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 10^\circ\text{C}$; $\Delta G^\ddagger_{10^\circ\text{C}} = 21.5(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

33b $\rightarrow$ 33a $k = 2.95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei $T = -10^\circ\text{C}$; $\Delta G^\ddagger_{-10^\circ\text{C}} = 19.6(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

Reaktion von CpZr(allyl)Cl_2 21 mit "Butadien-Magnesium" bei tiefer Temperatur

Eine Suspension von 0.75g (2.8 mmol) CpZr(allyl)Cl_2 21 in 50 ml Ether wird aus 0.49g (1.86 mmol) CpZrCl_3 6 und 0.26g (0.93 mmol) CpZr(allyl)_3 22 durch Komproportionierung wie oben beschrieben

hergestellt (-40°C, 72h). Dazu gibt man bei -78°C 0.65g (2.96 mmol) "Butadien-Magnesium", suspendiert in 10 ml Ether. Im Laufe von 2h wird die Reaktionsmischung auf -50°C erwärmt. Dabei färbt sich das Gemisch langsam dunkelrot. Man läßt den Niederschlag absitzen und entnimmt bei -50°C 5 ml der dunkelroten etherischen Lösung. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum (-45°C) wird der Rückstand bei -45°C in Toluol-D₈ aufgenommen. Man läßt wiederum eine geringe Menge an Niederschlag absitzen und bestimmt dann ¹H-NMR-spektroskopisch bei -50°C das Verhältnis 26a : 26b durch Integration der Cp-Signale (45:55).

Reaktivität von CpZr(allyl)(butadien) 26a,b gegenüber organischen Substraten (Kohlenmonoxid, Carbonylverb., Ethylen, 2-Butin)

Die Versuche wurden in 5mm NMR-Röhrchen in Toluol-D₈ bei tiefer Temperatur durchgeführt. Dazu wurden ca. 10 %ige Lösungen der Strukturisomeren 26a und 26b (hergestellt durch Photolyse von 26a bei tiefer Temperatur) bereitet und sukzessive mit jeweils kleinen Mengen der Carbonylverbindungen oder von 2-Butin versetzt (-78°C). Die Gase CO und Ethylen wurden ca. 20s bei -78°C durch die im NMR-Röhrchen befindliche Substanzlösung geleitet. Die auftretenden Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

Resultate

Verhalten gegenüber

CO: Sowohl 26a als auch 26b reagieren spontan bei -78°C mit Kohlenmonoxid (allerdings keine Farbveränderung der Reaktionslösung). Die Produkte der Umsetzung geben im NMR-Spektrum Anlaß zu breiten "Signalbergen", so daß eine Identifizierung nicht möglich war.

Ethylen: 26a reagiert selbst bei Raumtemperatur nicht mit Ethylen. 26b dagegen setzt sich mit dem Olefin (schon bei tiefer Temperatur) zu äußerst komplexen, metallorganischen Produktgemischen um, die nicht analysiert werden konnten.

2-Butin: 26a reagiert nicht mit dem Alkin. 26b hingegen reagiert ab -40°C mit dem Substrat unter Bildung einer definierten, metallorganischen Substanz, die sich oberhalb -20°C wieder zersetzt. Die bei der

Reaktion gleichzeitig entstehenden großen Mengen an vermutlich polymeren Substanzen hinterlassen im NMR-Spektrum breite "Signalberge" und haben bisher eine Identifizierung des definierten monomeren Reaktionsproduktes verhindert.

Carbonylverbindungen (Benzophenon): Sowohl 26a als auch 26b reagieren mit Benzophenon, wenn auch verschieden schnell: 26b spontan bei -78°C , 26a erst zunehmend schneller ab -40°C . Bei der Reaktion, die hauptsächlich zu zwei Produkten führt (Verhältnis 80/20), werden pro Äquivalent 26a,b zwei Äquivalente Benzophenon "verbraucht". Es gibt im NMR-Spektrum Hinweise dafür, daß sich ein Ketonmolekül an den Butadien-Liganden unter Ausbildung einer metallacyclischen Struktur addiert, während das andere unter Übertragung der Allylgruppierung auf den Carbonylkohlenstoff eine Zr-O-Bindung ausbildet. Diese Interpretation der komplizierten NMR-Spektren ist aber zum jetzigen Zeitpunkt als spekulativ zu betrachten.

Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -isopren)(η^3 -1-methylallyl)-zirconium 36a

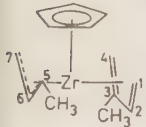
Zu 3.25g $\text{CpZr(1-methylallyl)Cl}_2$ 35 (11.5 mmol), suspendiert in 100 ml kaltem Ether (-40°C), wird eine Aufschlammung von 2.7g "Isopren-Magnesium" (11.5 mmol) in 50 ml Ether transferiert (-40°C). Man läßt 2h rühren und dabei die Reaktionslösung auf 0°C erwärmen.

Nach Entfernen des Solvens (0°C) im Vakuum wird der trockene, braunrote Rückstand mit 130 ml Pentan extrahiert (Raumtemperatur, 1h Rühren). Danach filtriert man von Unlöslichem ab und engt das klare, bräunlichrote Pentanfiltrat auf ca. 30-50 ml Restvolumen ein. Anschließend wird die Lösung auf -80°C abgekühlt (Dauer: 2-6 Tage). Hierbei fällt das verunreinigte Rohprodukt als braunroter Festkörper aus. Durch mehrmaliges Umfällen aus Pentan wird 36a schließlich von den bräunlich-rot gefärbten Verunreinigungen befreit. Am Ende werden 320 mg (10 % Ausbeute der tiefroten, analysenreinen Substanz isoliert (Fp: 75°C , Zers.).

Der Festkörper besteht ausschließlich aus dem "trans"-Diastereomeren 36a (t) (NMR). Er ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet, in aliphatischen nur mäßig löslich. Bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ist der Komplex bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil.

$C_{14}H_{20}Zr$ (279.53) Ber. C 60.16 H 7.21 Gef. C 59.86 H 7.13

1H -NMR (Toluol- D_8 ; $-50^\circ C$): δ = 6.12(2,5H; Cp); 5.76(1H; H₆); 5.39(1H; H₂); 2.16(1H; H_{5A}); 2.02(1H; H_{4S}); 1.87(s, 3H; CH₃ an C₃); 1.58(1H; H_{1S}); 1.43(d, 3H; CH₃ an C₅); 1.01(1H; H_{7S}); 0.89(1H; H_{7A}); -0.47(1H; H_{1A}); -0.83(1H; H_{4A}); Kopplungskonstanten (in Hz): J(H,H) = 9.4(6,7S); 13.2(6,7A); 14.1(6,5A); 4.0(7A/7S); 5.8(5A, CH₃ an C₅); 0.8(5A,7A); 9.6(2,1S); 10.0(2,1A); 2.7(2,4S); 1.6(2,4A); 7.5(1S,1A); 7.5(4S,4A); 1.3(1S,4A); 0.7(1A,4S);



^{13}C -NMR (Benzol- D_6 ; $24^\circ C$): δ = 108.7(d, Cp); 123.9(s, C₃); 125.3(d, C₆); 110.0(d, C₂); 76.2(d, C₅); 53.3(t, C₄); 50.6(t, C₇); 46.2(t, C₁); 26.1(q, CH₃ an C₃); 18.7(q, CH₃ an C₅); Kopplungskonstanten (in Hz): $^1J(C,H)$ = 172(Cp); 153(C₆); 149(C₅); 141/149(C₄); 147/155(C₇); 141/153(C₁); 132(CH₃ an C₃); 128(CH₃ an C₅);

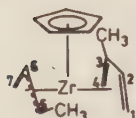
NOE- 1H -NMR-Differenzspektren von 36a(t): 5 %ige Lösung von 36a(t) in Toluol- D_8 , Meßtemperatur $-50^\circ C$.

Ergebnisse: H₆ (Proton mit gesättigter Resonanz) - NOE für H₂, H₃, H_{7S}, CH₃ an C₅; H₂ - NOE für CH₃ an C₃, H_{1S}, CH₃ an C₅; H_{1A} - NOE für Cp-H, H_{4A}, H_{1S}; H_{4A} - NOE für Cp-H, H_{1A}, H_{4S}

Photoisomerisierung von 36a(t)

Die photoisomeren Komplexe 36b(t) und 36b(c) wurden durch Bestrahlung (Philips HPK 125, Pyrex-Filter) von 5 %igen Lösungen (Toluol- D_8) des Komplexes 36a(t) bei $-40^\circ C$ im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhalten. Sie werden im Verhältnis 55:45 (36b(t):36b(c)) gebildet. Ihre Charakterisierung erfolgte anhand ihrer 1H -NMR- sowie NOE- 1H -NMR-Differenzspektren. Auf eine Isolierung wurde verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$ von 36b(t) (Toluol- D_8 ; -50°C): $\delta = 4.76(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $5.84(1\text{H}; \text{H}_6)$;

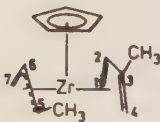


$4.96(1\text{H}; \text{H}_2)$; $3.60(1\text{H}; \text{H}_4\text{S})$; $3.03(1\text{H}; \text{H}_1\text{S})$; $2.88(1\text{H}; \text{H}_7\text{S})$; 1.89
 $(\text{s}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C3})$; $1.94(\text{d}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C5})$; $1.36(1\text{H}; \text{H}_5\text{A})$; 1.21
 $(1\text{H}; \text{H}_7\text{A})$; $-0.88(1\text{H}; \text{H}_1\text{A})$; $-1.84(1\text{H}; \text{H}_4\text{A})$; Kopplungskonstanten
 (in Hz): $J(\text{H}, \text{H}) = 8.4(6, 7\text{S})$; $14.6(6, 7\text{A})$; $15.3(6, 5\text{A})$; 5.8
 $(\text{CH}_3 \text{ an C5}, 5\text{A})$; $3.5(7\text{A}, 7\text{S})$; $1.1(5\text{A}, 7\text{A})$; $9.9(2, 1\text{S})$; 12.1
 $(2, 1\text{A})$; $2.3(2, 4\text{S})$; $1.1(2, 4\text{A})$; $8.0(1\text{S}, 1\text{A})$; $7.3(4\text{S}, 4\text{A})$;

$\text{NOE-}^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren von 36b(t): 5 %ige Toluol- D_8 -Lösung einer Mischung von 36b(c) und 36b(t) im Verhältnis 45:55; Meßtemperatur -50°C .

Ergebnisse: Cp-H (Protonen mit gesättigter Resonanz) - NOE für H6; H6 - NOE für Cp-H, H7S; H1A - NOE für H5A, H4A; H4A - NOE für H1A, H4S, H7A;

$^1\text{H-NMR}$ von 36b(c) (Toluol- D_8 ; -50°C): $\delta = 4.75(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $5.80(1\text{H}; \text{H}_6)$;



$4.96(1\text{H}; \text{H}_2)$; $3.46(1\text{H}; \text{H}_1\text{S})$; $3.28(1\text{H}; \text{H}_4\text{S})$; $2.90(1\text{H}; \text{H}_7\text{S})$;
 $2.01(\text{d}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C5})$; $1.96(\text{s}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C3})$; $1.89(1\text{H}; \text{H}_5\text{A})$;
 $0.70(1\text{H}; \text{H}_7\text{A})$; $-1.29(1\text{H}; \text{H}_1\text{A})$; $-1.55(1\text{H}; \text{H}_4\text{A})$; Kopplungskon-
 stanten (in Hz): $J(\text{H}, \text{H}) = 8.5(6, 7\text{S})$; $14.8(6, 7\text{A})$; $14.8(6, 5\text{A})$;
 $4.1(7\text{A}, 7\text{S})$; $6.0(5\text{A}, \text{CH}_3 \text{ an C5})$; $1.1(5\text{A}, 7\text{A})$; $9.8(2, 1\text{S})$; 12.6
 $(2, 1\text{A})$; $2.2(2, 4\text{S})$; $1.1(2, 4\text{A})$; $8.0(1\text{S}, 1\text{A})$; $7.6(4\text{S}, 4\text{A})$;

$\text{NOE-}^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren von 36b(c): Meßbedingungen analog zu denen von 36b(t).

Ergebnisse: Cp-H (Protonen mit gesättigter Resonanz) - NOE für H6; H6 - NOE für Cp-H, H7S; H7A - NOE für H1A, H7S; H4A - NOE für H5A, H4S, H1A; H1A - NOE für H7A, H4A

Bestimmung der Aktivierungsenergie ($\Delta G^\ddagger$) für die diastereoselektive Umlagerung von 36b(t,c) zum endo-Isomeren 36a(t)

Hierzu wurden 10 %ige Lösungen der Photoisomeren 36b(t,c) (im Verhältnis 55:45) in Toluol- D_8 im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen verwandt. Beide Isomere lagern sich thermisch - im Rahmen der Meßgenauigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometers - mit gleicher Geschwindigkeit diastereoselektiv zu 36a(t) (über 95 %) um. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte wie für 26b, 32b und 33b beschrieben (s.S.136). Ermittelte Daten:
 $36\text{b}(\text{t}, \text{c}) \rightarrow 36\text{a}(\text{t}) \quad k = 1.07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 10^\circ\text{C}$, $\Delta G^\ddagger_{10^\circ\text{C}} = 21.7(\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$

Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-1.1-dimethylallyl})(\eta^4\text{-isopren})\text{-zirconium } 37a$

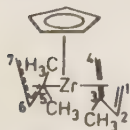
1.7g CpZrCl_3 (6.5 mmol) werden in 80 ml kaltem Ether (-60°C) suspendiert. Dazu tropft man innerhalb 1h 80 ml einer 0.25 molaren $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ -Lösung (20 mmol) in Ether (Temperatur ca. -50°C). Man rührt 1h bei -40°C nach und entfernt dann bei dieser Temperatur das Solvens im Vakuum. Der trockene, orangefarbene Rückstand wird für 30 Min. mit 60 ml Pentan extrahiert (-35°C). Anschließend filtriert man von Unlöslichem ab (-35°C) und rührt das klare, dunkelrote Pentanfiltrat 120h lang bei -15°C .

Danach wird abermals bei tiefer Temperatur (-35°C) von einem ausgefallenen, braunen Rückstand abfiltriert, das Filtrat auf 20 ml Restvolumen eingengt (eventuell muß hier noch einmal filtriert werden!) und auf -80°C abgekühlt. Im Lauf von einer Woche fällt 37a in Form eines dunkelroten, amorphen Feststoffs aus. Nach Abhebern der Mutterlauge wird die Substanz zuerst bei -40°C , dann kurz bei 0°C im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit (sollte 37a verunreinigt sein, muß bis zur vollständigen Entfernung der unerwünschten Nebenprodukte umgefällt werden!). Auch aus der Mutterlauge kann nach Einengen und erneutem Abkühlen auf -80°C weitere Substanz gewonnen werden.

Das derart gewonnene Material besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 80 % aus dem "trans"-Diastereomeren 37a(t), zu 20 % aus dem kaum abtrennbaren, isomeren $\text{CpZr}(\text{1.2-dimethylallyl})(\text{isopren})$ 38a(t). Die Ausbeute an 37a(t) beträgt 380 mg (20 %). Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermolabile Komplex ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut, in aliphatischen mäßig löslich.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Zr}$ (293.56) Ber. C 61.37 H 7.55 Gef. C 61.29 H 7.46

$^1\text{H-NMR}$ von 37a(t) (Toluol- D_8 ; -40°C): δ = 6.02(s, 5H; Cp); 5.56(1H; H₆); 5.49(1H; H₂); 1.89(1H; H_{4S}); 1.86(s, 3H; CH_3 an C₃); 1.85(1H; H_{1S}); 1.67(s, 3H; syn- CH_3 an C₅); 1.25(1H; H_{7A}); 1.02(s, 3H; anti- CH_3 an C₅); 1.00(1H; H_{7S}); -0.15(1H; H_{1A}); -0.84(1H; H_{4A}); Kopplungskonstanten (in Hz): J(H, H) = 9.3(6, 7S); 14.9(6, 7A); 5.0(7S, 7A); 9.8(2, 1S); 10.2(2, 1A); 7.5(1A, 1S); 2.7(2, 4S); 7.9(4A, 4S);



NOE-¹H-NMR-Differenzspektren von 37a(t): 5 %ige Toluol-D₈-Lösung, Meßtemperatur -40°C.

Ergebnisse: CH₃ an C3 (Protonen mit gesättigter Resonanz) - NOE für H6, H2; syn-CH₃ an C5 - NOE für H6, H2, anti-CH₃ an C5; anti-CH₃ an C5 - NOE für Cp-H, H7A; H7A - NOE für Cp-H, anti-CH₃ an C5; H1A - NOE für H4A, Cp-H, H1S; H4A - NOE für H1A, Cp-H, H4S

Photoisomerisierung von 37a(t)

Hierzu wurden 5 %ige Lösungen (Toluol-D₈) von 37a(t) verwandt. Die Photolyse erfolgte bei -40°C (Philips HPK 125, Pyrex-Filter, abgeschmolzenes NMR-Röhrchen).

Es werden zwei photoisomere Komplexe gebildet, (vermutlich) 37b(t) und 37b(c) im Verhältnis 60:40. Die Signale dieser Verbindungen im Protonenspektrum (-40°C) konnten nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden (lediglich die Cp-Protonenresonanzen: $\delta = 4.81$ (37b(t)) und 4.79 (37b(c))), bedingt durch das Auftreten von Verunreinigungen sowie Signalüberlagerung durch nicht isomerisiertes Ausgangsmaterial 37a(t).

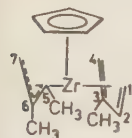
Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1.2-dimethylallyl)(η^4 -isopren)-zirconium 38a

38a wurde durch thermisch induzierte Isomerisierung von CpZr(1.1-dimethylallyl)(isopren) 37a(t) generiert. Hierzu dienten 5-10 %ige Toluol-D₈-Lösungen von 37a(t) im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen. Bei 20°C betrug die Dauer der nahezu quantitativ verlaufenden Umlagerung 8 Tage. Auf eine Isolierung der Substanz wurde verzichtet.

Laut ¹H-NMR-Spektrum wird bei diesem Prozeß fast ausschließlich das "trans"-Diastereomere 38a(t) gebildet.

Die Gibb'sche Aktivierungsenergie für die Umlagerung wurde aus der Halbwertszeit (43h) der Reaktion, ermittelt durch Integration der Cp-Resonanzen der betreffenden Komplexe und eines Standardsignals (TMS), bei 20°C zu $\Delta G_{20^\circ\text{C}}^\ddagger = \text{ca. } 25 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt.

$^1\text{H-NMR}$ von 38a(t) (Toluol- D_8 ; -40°C): $\delta = 6.00(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $5.06(1\text{H}; \text{H}_2)$;



$2.14(1\text{H}; 4\text{S})$; $2.05(1\text{H}; \text{H}_5\text{A})$; $1.96(\text{s}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C}_6)$; $1.82(\text{s}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C}_3)$; $1.79(1\text{H}; \text{H}_1\text{S})$; $1.41(\text{d}, 3\text{H}; \text{CH}_3 \text{ an C}_5)$; $1.18(1\text{H}; \text{H}_7\text{S})$; $1.14(1\text{H}; \text{H}_7\text{A})$; $0.09(1\text{H}; \text{H}_1\text{A})$; $-0.87(1\text{H}; \text{H}_4\text{A})$; Kopplungskonstanten (in Hz): $J(\text{H}, \text{H}) = 5.1(7\text{A}, 7\text{S})$; $5.7(5\text{A}, \text{CH}_3 \text{ an C}_5)$; $9.7(2, 1\text{S})$; $9.2(2, 1\text{A})$; $7.4(1\text{A}, 1\text{S})$; $8.1(4\text{A}, 4\text{S})$; $2.7(2, 4\text{S})$;

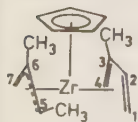
NOE- $^1\text{H-NMR}$ -Differenzspektren von 38a(t): 5 %ige Toluol- D_8 -Lösung von 38a(t), Meßtemperatur -40°C .

Ergebnisse: H_2 (Protonen mit gesättigter Resonanz) - NOE für CH_3 an C_6 , CH_3 an C_3 ; CH_3 an C_6 - NOE für H_2 , CH_3 an C_5 ; CH_3 an C_3 - NOE für H_2 , H_4S ; CH_3 an C_5 - NOE für H_2 , H_1S ; H_1A - NOE für Cp-H , H_4A , H_1S ; H_4A - NOE für Cp-H , H_1A , H_4S

Photoisomerisierung von 38a(t)

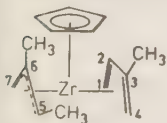
Hierzu dienten 5 %ige Lösungen (Toluol- D_8) von 38a(t). Die Photolyse wurde im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei -40°C vorgenommen (Philips HPK 125, Pyrex-Filter). Bei der Isomerisierung werden die Diastereomeren 38b(t) und 38b(c) im Verhältnis 55:45 gebildet. Ihre Charakterisierung erfolgte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

$^1\text{H-NMR}$ von 38b(t) (Toluol- D_8 ; -40°C): $\delta = 4.80(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $4.95(1\text{H}; \text{H}_2)$;



$3.46(1\text{H}; \text{H}_1\text{S})$; $3.29(1\text{H}; \text{H}_4\text{S})$; $2.86(1\text{H}; \text{H}_7\text{S})$; $-1.21(1\text{H}; \text{H}_1\text{A})$; $-1.49(1\text{H}; \text{H}_4\text{A})$; weitere Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden!

$^1\text{H-NMR}$ von 38b(c) (Toluol- D_8 ; -40°C): $\delta = 4.79(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $4.88(1\text{H}; \text{H}_2)$;



$3.54(1\text{H}; \text{H}_4\text{S})$; $3.13(1\text{H}; \text{H}_1\text{S})$; $2.89(1\text{H}; \text{H}_7\text{S})$; $0.87(1\text{H}; \text{H}_7\text{A})$; $-0.85(1\text{H}; \text{H}_1\text{A})$; $-1.75(1\text{H}; \text{H}_4\text{A})$; weitere Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden!

8.4 Olefin-Polymerisationsversuche

Synthese von Methylaluminoxan

Die Darstellung von Methylaluminoxan nach der "Kupfersulfat-Methode" hält sich weitgehend an die Literaturvorschrift^{6c,d}.

Zu einer Suspension von 15.8g kristallinem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= 0.25 mol aktives H_2O bei vier aktiven Wassermolekülen) in 75 ml Toluol wird bei -25°C eine Lösung von 16.1g $((\text{CH}_3)_3\text{Al})_2$ (= 0.22 mol) in 75 ml Toluol transferiert. Danach läßt man die Reaktionslösung unter kräftigem Rühren langsam (ca. 20h) auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend für weitere 4 Tage. Das sich ab -10°C verstärkt entwickelnde Methangas kann durch einen Blasen-zähler entweichen.

Nach beendeter Reaktion wird vom unlöslichen braunen Rückstand abfiltriert (G4-Fritte) und die klare, farblose toluolische Lösung zunächst bei Raumtemperatur im Vakuum soweit eingengt, bis eine zähflüssige, gallertartige Masse zurückbleibt. Der Rückstand wird anschließend für 2h bei ca. 60°C im Vakuum von Solvensresten befreit, wobei er schließlich zu einem farblosen, glasartigen Festkörper erstarrt. Ausbeute 4.5g (37 %).

¹H-NMR (Toluol- D_8 ; 35°C): $\delta = -0.35$ (breites Multiplett)

Die Ringgröße bzw. Kettenlänge des Methylaluminoxans wurde nicht bestimmt.

Reaktion von $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ ²⁵ mit Methylaluminoxan

0.544g ²⁵ (2.39 mmol) wurden in 30 ml Toluol bei -40°C gelöst. Dazu tropfte man innerhalb einer 1/2h eine Lösung von 0.138g Methylaluminoxan (2.39 mmol, bezogen auf $(-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O})$ -Einheiten) in 10 ml Toluol. Man rührte 1h nach. Hierbei verfärbte sich die Reaktionslösung bräunlich-schwarz und schließlich fiel ein dunkel gefärbter, fein verteilter Rückstand aus. Er wurde bei -20°C abfiltriert, mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.22g einer ockerfarbenen, amorphen Substanz ⁴⁷, die sich an der Luft spontan entzündete. ⁴⁷ ist RT-stabil und in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen

völlig unlöslich.

C-H-Zr-Al-Analyse der Substanz (gefundene Wert in %): C 30.65;
H 6.64; Zr 14.72; Al 30.10.

Diese Werte kommen denen eines Adduktes von einem $\text{CpZr(allyl)(CH}_3)_2$ -Molekül an sieben ($-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)-Einheiten nahe (berechnete Werte in %): C 32.23; H 5.89; Zr 14.39; Al 29.81.

Trimethylaluminiumaddukte von 25 und 26b

Die Reaktionen wurden in 5 mm NMR-Röhrchen in Toluol- D_8 -Lösung bei tiefer Temperatur (-80°C bis -20°C) durchgeführt. Die ca. 10 %igen Lösungen von 25 wurden bei -80°C sukzessive mit kleinen Mengen AlMe_3 (in Toluol- D_8 gelöst!) versetzt und die Reaktionen NMR-spektroskopisch verfolgt.

26b wurde entweder vor Zugabe der Aluminiumverbindung durch Photolyse von 26a (-40°C) hergestellt und dann mit AlMe_3 umgesetzt oder aber durch Photolyse (-55°C) einer 1:1-Mischung von Trimethylaluminium und 26a in situ zur Reaktion gebracht.

^1H -NMR-Daten von 48 (AlMe_3 -Addukt von 25) (Toluol- D_8 ; -80°C , "ausgefrorener" Allyl-Austausch): $\delta = 5.62(\text{Cp})$; $4.77(1\text{H}; \text{H}_{\text{meso}} - \text{Allyl})$; $3.73, 2.56(\text{je } 2\text{H}, \text{H}_{\text{syn}} \text{ u. } \text{H}_{\text{anti}})$; $0.36(3\text{H}; -\text{CH}_3)$; $0.22(6\text{H}; -\text{CH}_3)$; $-0.21(6\text{H}; -\text{CH}_3)$

^1H -NMR-Daten von 44 (AlMe_3 -Addukt von 26b) (Toluol- D_8 ; -50°C): $\delta = 4.75(\text{s}, 5\text{H}; \text{Cp})$; $4.93(1\text{H}; \text{H}_{\text{meso}})$; $2.78, 2.62(\text{je } 1\text{H}; \text{H}_{\text{syn}})$; $1.02, 0.91(\text{je } 1\text{H}; \text{H}_{\text{anti}})$ - unsubst. Allyl-Einheit; $4.60(1\text{H}; \text{H}_{\text{meso}})$; $2.00(1\text{H}; \text{H}_{\text{syn}} \text{ an subst. C-Atom})$; $0.80, 0.47(\text{je } 1\text{H}; \text{H}_{\text{syn}}, \text{H}_{\text{anti}})$ - subst. Allyl-Einheit; $0.12, -0.20, -0.38(\text{s, je } 3\text{H}, -\text{CH}_3)$; die Signale der vermutlich die Allyl-Einheit und das Al-Atom verbindenden $-\text{CH}_2$ -Gruppe sind durch Resonanzen von Verunreinigungen überlagert.

Ethylen-Polymerisationsversuche

Die Versuche wurden in stopfbuchslosen 0.5 l Glasautoklaven, versehen mit Temperiermantel, Magnetrührwerk, Thermometerhülse sowie einem Ventil- und Einfüllanschluß, der Fa. Büchi, Zürich durchgeführt.

Vor Beginn der Polymerisationsversuche wurde der Autoklav ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Im Schutzgasgegenstrom wurden 300 ml Toluol in den Autoklav eingefüllt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entgast und mit Ethylen (Reinheit mindestens 99.999 %, Nachreinigung durch BTS-Kontakt-Turm sowie einen mit Molekularsieb (Typ 3A) gefüllten Turm) gesättigt. Hiernach gab man zuerst den Cokatalysator (AlMe_3 oder Methylaluminoxan (gelöst in Toluol)) und dann eine toluolische Lösung des jeweiligen Zirconiumkomplexes in das Reaktionsgefäß. Nach schnellem Aufpressen eines Ethylendruckes von 2 bar, der durch ein Regelventil mit angeschlossenem Gasströmungsmesser konstant gehalten wurde, konnte die Reaktion anhand des Temperaturverlaufs sowie des Gasverbrauchs verfolgt werden (Rührergeschwindigkeit: konstant 1500 UPM).

Die Ansätze wurden nach Abblasen des überschüssigen Ethylens mit ca. 1.5 l Methanol, dem 20 ml $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ zugesetzt worden waren, gequenchet. Das ausgefallene Polyethylen wurde abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Polymerisat wurde durch IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Kristallinitätsgrad (DSC) charakterisiert. Außerdem wurde das Molekulargewicht viskosimetrisch ermittelt.

Charakterisierung des synthetisierten Polyethylens

a) IR-Spektrum (Folie): Die IR-Spektren der mit den Komplexkatalysatoren 22, 25, 26a im Zusammenwirken mit Methylaluminoxan erzeugten PE-Polymerisate zeigen ein nahezu identisches Erscheinungsbild; sie belegen die linearen Kettenstrukturen des gebildeten Polyethylens⁹³.

Im wesentlichen sind fünf starke Schwingungsbanden zu erkennen:

2924 cm^{-1} (asymmetrische $-\text{CH}_2$ -Streckschwingung); 2850 cm^{-1} (symmetrische $-\text{CH}_2$ -Streckschwingung); 1473 cm^{-1} , mit Schulter bei 1463 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ -Spreizschwingung); 731, 720 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ -Pendelschwingung).

b) Schmelzpunkt und Kristallinitätsgrad

Diese beiden Parameter wurden mit Hilfe einer DSC-Analyse (Differential Scanning Calorimetry) ermittelt (s. Tab.14, S.92).

Als DSC-Gerät diente ein Dupont 910 DSC mit einem angeschlossenen Datenanalysator 1090, Aufheizrate 10°C/Min. (Eichsubstanz: reines Indium).

Der Kristallinitätsgrad wird durch Vergleich der Schmelzenthalpie der jeweiligen Probe mit der bekannten Schmelzenthalpie einer zu 100 % kristallinen Probe ermittelt. Ausgangspunkt dieser Berechnungen ist hierbei die Fläche unter dem Schmelzpeak der Probe, die proportional der Schmelzenthalpie ist: $H_m = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ (T_1 und T_2 : Beginn und Endtemperatur des Schmelzpeaks).

c) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung⁹⁶

Die Molekulargewichtsbestimmungen der jeweiligen PE-Polymerisate wurden durch Viskositätsmessungen in Dekalin bei 135°C über die intrinsische Viskosität (Staudinger-Index) ermittelt. Die Messungen wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt.

5 Polyethylen-Proben (mit ansteigender Einwaage von 5-20 mg) wurden in einer genau ausgewogenen Menge Dekalin (30-40 ml) bei 135°C gelöst. Diese Lösungen gab man in das thermostatisierte Viskosimeter und maß dort die Durchlaufzeit durch die geeichte Kapillare. Nach Korrektur der Bewegungsenergie konnte bei der vereinfachenden Annahme, daß die Dichten von Lösung und Lösungsmittel nahezu gleich sind, die spezifische Viskosität nach der Formel

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t} \quad \text{mit } t = \text{Durchlaufzeit der Lösung, } t_0 = \text{Durchlaufzeit des Solvens}$$

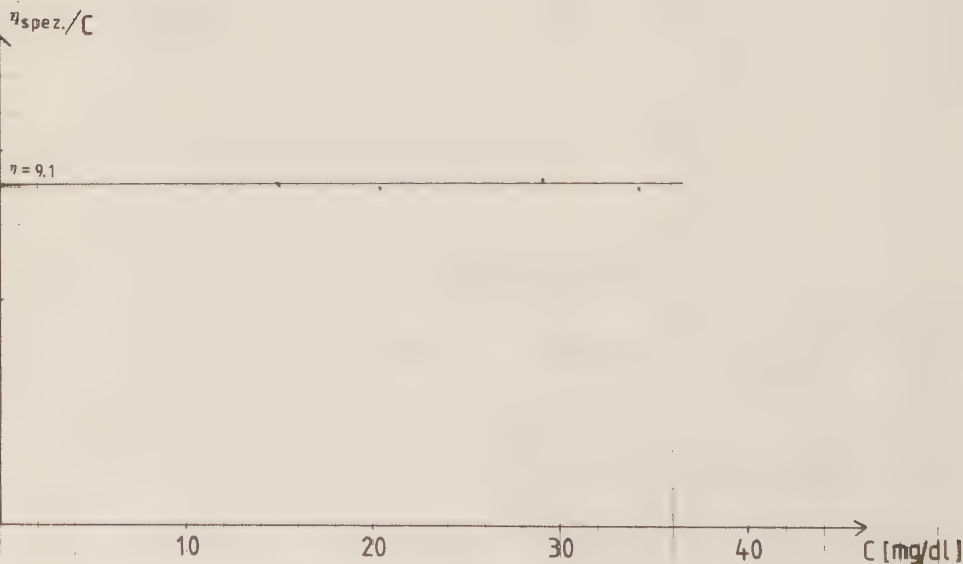
berechnet werden. Durch Division der spezifischen Viskosität durch die Konzentration g/dl erhält man die reduzierte Viskosität $\eta_{red.}$. Trägt man diese gegen die Konzentration c auf und extrapoliert c gegen 0, so ergibt sich die intrinsische Viskosität als Ordinatenabschnitt.

Diese Grenzviskosität (η) ist nach der MARK-HOUWINK-STAUDINGER-Beziehung mit dem Molekulargewicht über die Formel $\eta = k \cdot M^\alpha$ verknüpft. Im Falle des Polyethylens (unter diesen Meßbedingungen!) lautet die Beziehung $\eta = 4.6 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$. Hieraus läßt sich das Molekulargewicht berechnen.

Die Werte für die Grenzviskosität der jeweiligen PE-Polymerisate im einzelnen:

Katalysatorsystem	η	M_η (ca.)
<u>22</u> /Methylaluminoxan	6.65	550.000
a) <u>25</u> / "	4.80	300.000
b) <u>25</u> / "	9.10	800.000
<u>26a</u> / "	7.55	650.000

Auftragung von η_{sp}/c gegen c zur Ermittlung der Grenzviskosität η



Propylen-Polymerisationsversuche

Als Reaktionsgefäß diente ein 0.2 l Stahlautoklav, versehen mit 2 Nadelventilen, Manometer und einer Einfüllöffnung. Vor Versuchsbeginn wurde der Autoklav mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Danach wurde zuerst eine toluolische Lösung des Cokatalysators Methylaluminoxan bei Raumtemperatur im Argongegenstrom in das Gefäß transferiert; anschließend folgte die (bei thermolabilen Substanzen gekühlte!) Toluollösung des Zr-Komplexes (kräftiges Rühren!), Gesamtvolumen Toluol = 100 ml. Nun wurden 8 bar Propylendruck aufgepreßt und die Reaktionslösung für 20-240 Min. gerührt, wobei der Reaktionsbeginn leicht durch einen deutlichen Temperaturanstieg am Außenmantel des Stahlautoklaven erfüllt werden konnte.

Nach Versuchsende wurden die Ansätze (nach Abblasen des überschüssigen Monomeren!) mit 1.5 l Methanol, dem 20 ml HCl_{konz.} zugesetzt worden waren, gequenchet und für 24h gerührt. Anschließend wurde das ataktische Polypropylen, das die Konsistenz eines farblosen, sehr zähflüssigen Öls besaß, nach Abdekantieren des Alkohols im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das jeweilige Polymere wurde durch IR- und ¹³C-NMR-Spektrum charakterisiert.

Die Konzentrationen der Zr-Komponenten und des Cokatalysators aller Versuche sind in Tab.16, S.102, aufgeführt.

IR-Spektrum(Film): Die IR-Spektren der mit den Komplexkatalysatoren 22, 25, 26a, 32a, 33a und 36a im Zusammenwirken mit Methylaluminoxan synthetisierten PP-Polymerisate sind in ihrem Erscheinungsbild nahezu identisch; es handelt sich in allen Fällen um ataktisches Polypropylen mit Vinyliden-Endgruppierungen.

Die wichtigsten Schwingungsbanden: 3075 cm⁻¹(m, Alken-C-H-Valenzschwingung); 2960, 2950, 2928, 2920, 2880, 2868, 2840 cm⁻¹(vs, -CH₃ und -CH₂-Valenzschwingung); 1650 cm⁻¹(m, C=C-Valenzschwingung); 1461 cm⁻¹(vs, asymmetrische CH₃-Spreizschwingung); 1378 cm⁻¹(vs, symmetrische CH₃-Spreizschwingung); 1157 cm⁻¹(m, hauptsächlich asymm. C-C-Streckschwingung); 970 cm⁻¹(m, hauptsächlich CH₃-Pendelschwingung); 889 cm⁻¹(s, typische C-H-"out-of-plane"-Deformationsschwingung eines geminal disubstituierten Alkens!)

^{13}C -NMR (CDCl_3 ; 25°C): Auch das Erscheinungsbild der ^{13}C -NMR-Spektren der jeweiligen PP-Polymerisate ist in allen Fällen nahezu identisch; danach handelt es sich um lineares, ataktisches PP mit jeweils einer vinylidenischen und einer Methyl-Endgruppe. Die Signale der PP-Kohlenstoffe im einzelnen (die Zuordnung der internen Methylkohlenstoffe erfolgt auf Heptaden-, die Zuordnung der Methylenkohlenstoffe auf Hexaden-, die der Methinkohlenstoffe auf Pentaden-Niveau; m = meso, isotaktische Verknüpfung; r = racemisch, syndiotaktische Verknüpfung)¹⁰⁹:

δ = 14.4(q, -CH₃-Endgruppe); 19.4 - 21.4(-CH₃ der Polymerkette, im einzelnen: 19.4 (rmrrmr), 19.6(rrrrmr), 19.7(rmrrrm), 19.9(mrrrrm), 20.2 (mmrmrr), 20.5(rmrmmr), 20.6(mmmrmm), 20.8(mmmrrm oder mrrmmr), 21.0 (mrrmmr), 21.1(mmmrrm), 21.4(mmmmmr)); 22.3(-CH₃ der vinylidenischen Endgruppe); 27.5 - 29.9(Methinkohlenstoffe der Polymerkette, im einzelnen: 27.5, 27.6(mrrm, mrrr, rrmr, rrrr); 27.8(mmrr, mrrm, rmrr)); 44.3 - 47.4(-CH₂-der Polymerkette, zuordbare Signale: 45.9(mmmmm), 46.0(rmmmm u. mrrmm), 46.4(rrmmm), 46.8(rrmmr), 47.0(rrrrm), 47.2 (rrmrr)); 111.3(=CH₂ der vinyliden. Endgruppierung); 144.8 (=C(CH₃)R der vinyliden. Endgruppierung).

Die Integrale der Endgruppensignale bei δ = 144.8, 111.3 und 14.4 stehen im Verhältnis 1:1:1, daraus folgt die Linearität der Kettenstruktur.

Bestimmung des PP-Molekulargewichts M_{NMR} :

Aus dem Verhältnis der Integrale der einzelnen Endgruppen-Kohlenstoffresonanzen zu denen der einzelnen Methyl-, Methin- oder Methylen-Kohlenstoffsinalgruppen der Polymerkette (1:25) folgt, daß jede PP-Kette durchschnittlich aus ca. 25 - 30 Propyleneinheiten bestehen muß. Hieraus errechnet sich ein M_{NMR} von ca. 1200.

9. Literaturverzeichnis

1. a) K.WEISSERMEL u. H.CHERDRON, Angew. Chem. 95 (1983), 763;
b) H.SINN u. W.KAMINSKY, Adv. Organomet. Chem. 18 (1980), 240;
c) P.PINO u. R.MÜHLHAUPT, Angew. Chem. 92 (1980), 869
2. a) H.BRUNNER, Angew. Chem. 95 (1983), 921; b) D.G.H.BALLARD,
D.R.BURNHAM, D.L.TWOSE, J.Catal. 44 (1976), 116; c) D.G.H.BAL-
LARD, Adv. Catal. 23 (1973), 263; d) G.WILKE, J. Organomet. Chem.
200 (1980), 349
3. a) H.BRUNNER, Acc. Chem. Res. 12 (1979), 250; b) H.BRUNNER, Chem.
in uns. Zeit 1980, 177; c) H.BRUNNER, ibid. 1977, 151;
d) H.BRUNNER, Adv. Organomet. Chem. 18 (1980), 151
4. a) H.BRUNNER, I.BAUER, R.LUKAS, Z. Naturforsch. 34b (1979), 1418;
b) H.BRUNNER, J.WACHTER, Chem. Ber. 110 (1977), 721
5. a) H.BRUNNER, G.AGRIFOGLIO, R.BENN, A.RUFINSKA, J. Organomet.
Chem. 217 (1981), 365; b) H.BRUNNER, G.AGRIFOGLIO, I.BERNAL,
M.CRESWICK, Angew. Chem. 92 (1980), 645; c) H.BRUNNER, R.LUKAS,
Chem. Ber. 112 (1979), 2528; d) H.BRUNNER, G.RIEPL, R.BENN,
A.RUFINSKA, J. Organomet. Chem. 253 (1983), 93; e) H.BRUNNER,
J.WACHTER, J. Organomet. Chem. 113 (1976), C 58; f) H.BRUNNER,
TH.BURGEMEISTER, J.WACHTER, Chem. Ber. 108 (1975), 3349;
g) H.BRUNNER, W.HERRMANN, Chem. Ber. 105 (1972), 3600
6. a) A.ANDRESEN, H.G.CORDES, J.HERWIG, W.KAMINSKY, A.MERCK,
R.MOTTWEILER, J.PEIN, H.J.SINN, H.J.VOLLMER, Angew. Chem. 88
(1976), 689; b) H.J.SINN, W.KAMINSKY, H.J.VOLLMER, R.WOLDT,
Angew. Chem. 92 (1980), 396; c) R.WOLDT, Dissertation Hamburg 1982;
d) J.HERWIG, Dissertation Hamburg 1979
7. a) W.KAMINSKY, Nachr. Chem. Techn. Lab. 29 (1981), 373;
b) W.KAMINSKY, M.MIRI, H.J.SINN, R.WOLDT, Makromol. Chem.,
Rapid Commun. 4 (1983), 417; c) W.KAMINSKY, Naturwiss. 71 (1984),
93
8. A.ZAMBELLI, P.LOCATELLI, M.C.SACCHI, E.RIGAMONTI, Macromolecules
13 (1980), 798

9. G.NATTA, J. Inorg. Nucl. Chem. 8 (1958), 589
10. P.PINO, Adv. Polymer Sci. 4 (1965), 393
11. a) J.C.LEBLANC, C.MOISE, J.TIROUFLET, Nouv. J. Chim. 1 (1977), 211; b) J.TIROUFLET, C.MOISE, J.C.LEBLANC, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), 6272
12. a) J.TIROUFLET, A.DORMOND, c.DUVAL-HUET, J. Organomet. Chem. 209 (1981), 341; A.DORMOND, J.TIROUFLET, F.le MOIGNE, J. Organomet. Chem. 69 (1974) C 7; c) J.BESANCON, S.TOP, J.TIROUFLET, ibid. 127 (1977), 139
13. H.SCHNUTENHAUS, H.H.BRINTZINGER, Angew. Chem. 91 (1979), 837; H.H.BRINTZINGER, F.R.W.P.WILD, L.ZSOLNAI, G.HUTTNER, J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233
14. a) P.C.WAILES, H.WEIGOLD, A.P.BELL, J. Organomet. Chem. 43 (1972), C 32; b) ibid. 34 (1972), 155; c) F.CALDERAZZO, Angew. Chem. 89 (1977), 305
15. a) G.ERKER, J. Organomet. Chem. 134 (1977), 189; b) G.ERKER, J.WICHER, K.ENGEL, F.ROSENFELDT, W.DIETRICH, C.KRÜGER, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 6344; c) G.ERKER, J.WICHER, K.ENGEL, C.KRÜGER, A.P.CHIANG, Chem. Ber. 115 (1982), 3300, 3311
16. a) D.C.CALABRO, J.L.HUBBARD, C.H.BLEVINS II, A.C.CAMPBELL, D.L.LICHTENBERGER, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981), 6839; b) F.G.BORDWELL, M.J.BAUSCH, ibid. 105 (1983), 6188; c) P.G.GASSMAN, D.W.MACOMBER, J.W.HERSHBERGER, Organometallics 2 (1983), 1470
17. C.P.CASEY, R.F.JORDAN, Organometallics 3 (1984), 504
18. U.GIANNINI, S.CESCA, Tetr. Let. 1960 (No. 14), 19
19. P.T.WOLCZANSKI, J.E.BERCAW, Organometallics 1 (1982), 793
20. M.L.H.GREEN, C.R.LUCAS, J. Organomet. Chem. 73 (1974), 259
21. G.A.RAZUVAEV, V.N.LATYAEVA, V.I.VISHINSKAYA, G.A.KILYAKOVA, Zh. Obshch.Khim. 36 (1966), 1491
22. L.G.CANNELL, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 6867; L.G.CANNELL, Ann. N.Y. Acad. Sc. 214 (1973), 143

23. P.B.BRINDLEY, M.J.SCOTTON, J. Chem. Soc. Perkin Transact. II 1981, 419
24. L.TRESCHANKE, Diplomarbeit Bochum 1978
25. L.M.ENGELHARDT, R.T.PAPASERGIO, C.L.RASTON, A.L.WHITE, Organometallics 3 (1984), 18
26. A.F.REID, P.C.WAILES, J. Organomet. Chem. 2 (1964), 329
27. C.L.SLOAN, W.A.BARBER, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), 1364
28. a) R.D.GORSICH, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958), 4744; b) *ibid.* 82 (1960), 4211
29. G.S.HAMMOND, H.B.GRAY, R.W.HARRIGAN, J. Organomet. Chem. 81 (1974), 79
30. A.E.BARKDOLL, J.C.LORENZ, US Patent 3.038.915 (1962)
31. A.N.NESMEYANOV, O.V.NOGINA, A.M.BERLIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 134 (1960), 607; A.N.NESMEYANOV, O.V.NOGINA, A.M.BERLIN, Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk 1961, 804; A.N.NESMEYANOV, O.V.NOGINA, V.DUBOVITSKII, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 527
32. J.C.BRANTLEY, E.L.MOREHOUSE, L.PARTS, US Patent Appl. 3.306.919 (1958)
33. N.J.WELLS, J.C.HUFFMAN, K.G.CAULTON, J. Organomet. Chem. 213 (1981), C 17
34. K.W.KREBS, H.ENGELHARD, G.E.NISCHK, Ger. Offen. 1.959322 (1971), Chem. Abs. 75 (1971), P 88768
35. K.A.JENSEN, P.H.NIELSEN, Act. Chem. Scand. 20 (1966), 597
36. H.GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
37. G.WILKE, B.BOGDANOVIC, P.HARDT, P.HEIMBACH, W.KEIM, M.KRÖNER, W.OBERKIRCH, K.TANAKA, E.STEINRÜCKE, D.WALTER, H.ZIMMERMANN, Angew. Chem. 78 (1966), 157; G.WILKE, B.BOGDANOVIC, M.KRÖNER, Angew. Chem. 73 (1961), 755; G.WILKE, B.BOGDANOVIC, *ibid.* 73 (1961), 756
38. G.WILKE, Pure and Appl. Chem. 50 (1978), 677

39. a) F.A.COTTON, G.WILKINSON, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1974; b) C.MASTERS, "Homogeneous Transition-metal Catalysis", Chapman a. Hall, London 1980
40. G.WILKE, Fundam. Res. Homogeneous Cat. 3 (1979), 1
41. G.WILKE, L.STEHLING, unveröffentl. Ergebnisse
42. a) U.DORF, K.ENGEL, G.ERKER, Organometallics 2 (1983), 462; b) G.ERKER, U.DORF, Angew. Chem. 95 (1983), 800; c) K.ENGEL Dissertation Bochum 1983; d) G.ERKER, K.ENGEL, J.L.ATWOOD, W.E.HUNTER, Angew. Chem. 95 (1983), 506
43. a) H.YASUDA, Y.KAJIHARA, K.MASHIMA, K.NAGASUNA, K.LEE, A.NAKAMURA, Organometallics 1 (1982), 388; b) H.YASUDA, Y.KAJIHARA, K.MASHIMA, K.LEE, A.NAKAMURA Chem. Lett. 1981, 519; c) H.YASUDA, Y.KAJIHARA, K.MASHIMA, K.NAGASUNA, A.NAKAMURA, ibid. 1981, 671; d) M.AKITA, H.YASUDA, A.NAKAMURA, ibid. 1983, 217
44. S.S.WREFORD, J.F.WHITNEY, Inorg. Chem. 20 (1981), 3918
45. K.FUJITA, Y.OHNUMA, H.YASUDA, H.TANI, J. Organomet. Chem. 113 (1976), 201
46. J.BLENKERS, H.J. DE LIEFDE MEIJER, J.TEUBEN, Organometallics 2 (1983), 1483; J.BLENKERS, Dissertation Groningen 1982
47. A.ZWIJNENBURG, H.O. VAN OVEN, C.J.GROENENBOOM, H.J. DE LIEFDE MEIJER, J. Organomet. Chem. 94 (1975), 23
48. a) B.HENC, P.W.JOLLY, R.SALZ, G.WILKE, R.BENN, E.G.HOFFMANN, R.MYNOTT, G.SCHROTH, K.SEEVOGEL, J.C.SEKUTOWSKI, C.KRÜGER, J. Organomet. Chem. 191 (1980), 425; b) H.J.KABLITZ, G.WILKE, J. Organomet. chem. 51 (1973), 241; c) H.L.CLARKE, J. Organomet. Chem. 80 (1974), 155; d) H.A.MARTIN, P.J.LEMAIRE, F.JELLINEK, J. Organomet. Chem. 14 (1968), 149
49. R.R.SCHROCK, G.W.PARSHALL, Chem. Rev. 76 (1976), 243
50. E.G.HOFFMANN, R.KALLWEIT, G.SCHROTH, K.SEEVOGEL, W.STEMPFLÉ, G.WILKE, J. Organomet. Chem. 97 (1975), 183
51. a) R.KALLWEIT, Dissertation Bochum 1974; b) H.J.KABLITZ, R.KALLWEIT, G.WILKE, J. Organomet. Chem. 44 (1972), C 49; c) M.L.H.GREEN, J.KNIGHT, J.A.SEGAL, J. Chem. Soc. Dalton Transact. 1977, 2189;

51. d) D.J.BRAUER, C.KRÜGER, First European Crystallogr. Conf. Bordeaux (1973), Abstr. A 5
52. J.H.NOGGLE, R.E.SCHIRMER, "The Nuclear Overhauser Effect", Academic Press, New York 1971
53. R.BENN, G.SCHROTH, J. Organomet. Chem. 228 (1981), 71
54. R.T.HOBGOOD Jr., J.H.GOLDSTEIN, J. Molec. Spectr. 12 (1964), 76
55. a) S.RUH, W.v.PHILLIPSBORN, J. Organomet. Chem. 127 (1977), C 59; b) S.M.NELSON, J. Chem. Soc. Dalton Transact. 1973, 2195
56. H.RETCOFISKY, E.N.FRANKEL, H.S.GUTOWSKY, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), 2710
57. R.P.BEATTY, S.DATTA, S.S.WREFORD, Inorg. Chem. 18 (1979), 3139
58. K.BACHMANN, W.v.PHILIPPSBORN, Org. Magn. Res. 8 (1976), 648
59. W.GAUSING, Dissertation Bochum 1979
60. P.W.JOLLY, R.MYNOTT, Adv. Organomet. Chem. 19 (1981), 257
61. a) A.IMMIRZI, G.ALLEGRA, Acta Crystallogr. B 25 (1969), 120; b) C.KRÜGER, Y.-H.TSAY, J. Organomet. Chem. 73 (1971), 59; c) R.L.HARLOW, P.J.KRUSIC, R.J.MCKINNEY, S.S.WREFORD, Organometallics 1 (1982), 1506; d) M.L.H.GREEN, L.C.MITCHARD, W.E.SILVERTHORN, J. Chem. Soc. Dalton Transact. 1973, 1952; e) G.HUTTNER, D.NEUGEBAUER, A.RAZAVI, Angew. Chem. 87 (1975), 353
62. a) G.ERKER, K.ENGEL, U.DORF, J.L.ATWOOD, W.E.HUNTER, Angew. Chem. 94 (1982), 915; b) D.J. BRAUER, C.KRÜGER, Organometallics 1 (1982), 204; c) Y.KAI, N.KANEHISA, K.MIKI, N.KASAI, K.MASHIMA, K.NAGASUNA, H.YASUDA, A.NAKAMURA, Chem. Lett. 1982, 1979
63. G.ERKER, K.ENGEL, C.KRÜGER, G.MÜLLER, Organometallics 3 (1984), 128
64. W.HANGEN, M.TRAETTEBERG, Acta Chem. Scand. 20 (1966), 1726
65. O.S.MILLS, G.ROBINSON, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) 16 (1973), 758
66. a) L.KRUCZYNSKI, J.TAKATS, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974), 932; b) C.G.KREITER, S.STÜBER, L.WACKERLE, J. Organomet. Chem. 66 (1974), C 49; c) M.A.BUSCH, R.J.CLARK, Inorg. Chem. 14 (1975), 226; d) L.KRUCZYNSKI, J.TAKATS, ibid. 15 (1976), 3140; e) S.D.ITTEL, F.A.VAN-CATLEDGE, J.P.JESSON, J. Organomet. Chem. 168 (1979), C 25; f) M.KOTZIAN, C.G.KREITER, S.ÖZKAR, ibid. 229 (1982), 29

67. B.E.R.SCHILLING, R.HOFFMANN, J.W.FALLER, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 592; J.W. Faller, C.-C.CHEN, M.J.MATTINA, A.JAKUBOWSKI, J. Organomet. Chem. 52 (1973), 361
68. J.BLENKERS, H.J.DE LIEFDE MEIJER, J.TEUBEN, J. Organomet. Chem. 218 (1981), 383; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 99 (1980), 216
69. J.W.FALLER, A.M.ROSAN, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), 4858
70. P.B.BRINDLEY, A.G.DAVIES, M.J.SCOTTON, J. Organomet. Chem. 250 (1983), 247
71. J.Y.MERCOUR, C.CHARRIER, J.BENAIM, J.L.ROUSTAN, D.COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39 (1972), 321; M.L.H.GREEN, J.KNIGHT, L.C.MITCHARD, W.E.SILVERTHORN, Chem. Commun. 1971, 1619
72. H.B.KAGAN, T.P.DANG, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 6429; J.A.OSBORNE, F.J.JARDINE, J.F.YOUNG, G.WILKINSON, J. Chem. Soc. A 1966, 1711; H.B.KAGAN, Pure Appl. Chem. 43 (1976), 401
73. H.B.KAGAN, "Organische Stereochemie", G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1977
74. W.S.KNOWLES, M.J.SABACKY, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 10; W.S.KNOWLES, M.J.SABACKY, B.C.VINEYARD, D.J.WEINKAUFF, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), 2567; M.D.FRYZUK, B.BOSNICH, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), 6262
75. L.HORNER, H.SIEGEL, H.BÜTHE, Angew. Chem. 80 (1968), 1034; W.S.KNOWLES, M.J.SABACKY, Chem. Commun. 1968, 1445
76. R.S.CAHN, C.INGOLD, V.PRELOG, Angew. Chem. 78 (1966), 413
77. G.KROW, Top. Stereochem. 5 (1970), 31; K.SCHLÖGL, Fortschr. Chem. Forschg. 3 (1966), 6; Top. Stereochem. 1 (1967), 39
78. T.MÜHLENBERND, Diplomarbeit Bochum 1982
79. S.D.ITTEL, F.A.VAN-CATLEDGE, J.P.JESSON, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 3874
80. K.ZIEGLER, E.HOLZKAMP, H.BREIL, H.MARTIN, Angew. Chem. 67 (1955), 541; K.ZIEGLER, Angew. Chem. 76 (1964), 345
81. G.NATTA, P.PINO, P.CORRADINI, F.DANUSSO, E.MONTISA, G.MAZZANTI, G.MORAGLIO, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1708; G.NATTA, Angew. Chem. 76 (1964), 553

82. P.COSSEE, J.CATAL. 3 (1964), 80; E.J.ARLMAN, *ibid.* 5 (1966), 178
83. K.ZIEGLER, H.G.GELLERT, *Angew. Chem.* 64 (1952), 323
84. A.ZAMBELLI, C.TOSI, *Adv. Polymer Sci.* 15 (1974), 31
85. K.J.IVIN, J.J.ROONEY, C.D.STEWART, M.L.H.GREEN, R.MAHTAB,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 604
86. R.GRUBBS, persönliche Mitteilung
87. G.FINK, R.ROTTLER, *Angew. Makromol. Chem.* 94 (1981), 25
88. M.BROOKHART, M.L.H.GREEN, J. Organomet. Chem. 250 (1983), 395
89. G.HENRICI-OLIVE, S.OLIVE, *Angew. Chem.* 79 (1967), 764
90. P.PINO, C.CONSIGLIO, H.J.RINGGER, J.LIEBIGS, *Ann. Chem.* 1975, 509
91. A.ZAMBELLI, G.NATTA, I.PASQUON, J. Polymer Sci. Part C, 4 (1963),
411
92. A.ZAMBELLI, P.LOCATELLI, M.C.SACCHI, E.RIGAMONTI, *Macromolecules*
13 (1980), 798
93. S.KRIMM, *Fortschr. Hochpolym. Forschg.* 2 (1960), 51
94. D.O.HUMMEL, "Polymer Spectroscopy", Verlag Chemie 1974
95. J.BOOER Jr., "Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerizations",
Academic Press, N.Y. 1979
96. M.HOFFMANN, H.KRÖMER, R.KUHN, "Polymeranalytik" Georg Thieme
Verlag, Stuttgart 1977
97. R.Mynott, persönliche Mitteilung
98. L.ERNST "¹³C-NMR-Spektroskopie", Steinkopff-Verlag 1980
99. C.A.TOLMAN, *Chem. Rev.* 77 (1977), 313
100. Viele Beispiele sind zu finden in: S.G.DAVIES, "Organotransition
Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis", Pergamon
Press 1982
101. M.A.CAIRNS, J.F.NIXON, B.WILKINS, J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1973, 86
102. HOUBEN-WEYL (4. Auflage), Bd. 13/1, S. 23 u. 134 ff; Bd. 13/2,
S. 53 ff, 523, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970

103. R.B.KING, Organomet. Synth. 1 (1965), 75
104. Organ. Synth. Collect. Vol. III, E.C.HORNING (Ed.), Wiley, N.Y., (1955), 599
105. S.PETERSEN, H.F.PIEPENBRINK in: Houben-Weyl, Bd. 8 (1952), G. Thieme Verlag, Stuttgart
106. H.S.GUTOWSKY, C.H.HOLM, J. Chem. Phys. 25 (1956), 1228
107. R.F.BENSON, B.C.McKUSICK, Org. Synth. Collect. Vol. IV, N.RABJOHN (Ed.), (1963), 746
108. H.J.LUCAS und E.R.KENNEDY, Org. Synth., Collect. Vol. III, E.C.HORNING (Ed.), (1955), 482
109. F.C.SCHILLING, A.E.TONELLI, Macromolecules 13 (1980), 270; Acc. Chem. Res. 14 (1981), 233

Lebenslauf

Name: Klaus D. Berg

Geburtsdatum/-ort: 17. Dezember 1954 in Lippstadt

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1961-1965 Volksschule in Langeneicke
1965-1973 Ostendorf-Gymnasium Lippstadt

Studium: 10/1973 Beginn des Chemiestudiums an der
Ruhr-Universität Bochum

1.10.1974 - 31.12.1975 Ableistung des Grundwehrdienstes

4/1976 Fortsetzung des Chemiestudiums

10/1977 Vordiplom

5/1981 Hauptdiplom

6/1981-4/1984 Anfertigung der Doktorarbeit am
Lehrstuhl für Organische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum unter der
Leitung von Herrn Priv.-Doz.
Dr. G. ERKER

